

Thermische Nachbehandlung von aluminiumdotiertem Zinkoxid und die Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche

vorgelegt von
Diplom-Physiker

Mark Wimmer
aus Berlin

von der Fakultät IV - Elektrotechnik und Informatik
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Christian Boit
Gutachter: Prof. Dr. Bernd Rech
Gutachter: Prof. Dr. Marcus Bär
Gutachter: Prof. Dr. Birgit Kanngießer

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04. Mai 2012

Berlin 2012
D 83

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Physikalische und technologische Grundlagen	5
2.1. ZnO:Al als transparentes und leitfähiges Oxid	5
2.1.1. Strukturelle Eigenschaften, Defekte und Deposition von ZnO:Al . . .	6
2.1.2. Elektrische Eigenschaften	14
2.1.3. Optische Eigenschaften	24
2.2. Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie	28
2.2.1. Einordnung der Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie	28
2.2.2. Physikalisches Modell der Photoelektronenspektroskopie	29
2.2.3. Wechselwirkung der Photoelektronen beim Transport durch den Festkörper	31
2.2.4. Beiträge in Photoelektronenspektren	33
2.3. ZnO:Al als Frontkontakt in Siliziumdünnschichtsolarzellen	35
3. Experimentelle Methoden	39
3.1. Herstellung der untersuchten ZnO:Al-Serien	39
3.2. Deposition von Deckschichten	42
3.3. Thermische Nachbehandlung des ZnO:Al	43
3.3.1. Heizen im Quarzglasrohrföfen	43
3.3.2. Schnelle Heizprozesse in einem RTP-Ofen	44
3.4. Plasmaunterstütztes Trockenätzen von Silizium	44
3.5. Elektrische Transportmessungen nach van der Pauw	45
3.5.1. Bestimmung des spezifischen Widerstands	46
3.5.2. Bestimmung des Hall-Koeffizienten	47
3.6. Optische Transmissions- und Reflexionsmessungen	49
3.7. Röntgendiffraktometrie	50
3.8. Mikroskopische Analysemethoden	51
3.9. Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie bei BESSY II	51
4. Volumeneigenschaften unter einer Deckschicht thermisch nachbehandelter ZnO:Al-Schichten	57
4.1. Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften bei verschiedener Temperatur hergestellter ZnO:Al-Schichten	57
4.1.1. Charakterisierung der verschiedenen ZnO:Al-Schichten im Ausgangszustand	58
4.1.2. Verbesserte elektrische und optische Eigenschaften nach thermischer Nachbehandlung unter einer Siliziumdeckschicht	66
4.1.3. Diskussion der Ergebnisse	78
4.2. Thermische Nachbehandlung industriell hergestellter ZnO:Al-Schichten . . .	81

4.3. Gezielte Beeinflussung der elektrischen und optischen Eigenschaften durch eine mehrstufige thermische Behandlung	84
4.3.1. Degradation der Ladungsträgerkonzentration durch einen 1. Heizschritt	85
4.3.2. Verbesserung der elektrischen Eigenschaften durch einen 2. Heizschritt unter einer Siliziumdeckschicht	86
4.3.3. Diskussion der Ergebnisse	94
4.4. Zusammenfassung	98
5. Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche durch Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen	101
5.1. Analyse der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche bei thermischer Nachbehandlung zur Festphasenkristallisation des Siliziums auf ZnO:Al	101
5.1.1. Silizium 1s-Photoelektronenspektren zur Oxidationsanalyse des Siliziums im Schichtstapel	103
5.1.2. Sauerstoff 1s-Photoelektronenspektren	116
5.1.3. Silizium 2s und Zink 3s-Photoelektronenspektren zur Analyse der Veränderung des Dämpfungsverhaltens der Siliziumdeckschicht . . .	117
5.1.4. Aluminium 1s-Photoelektronenspektren	122
5.1.5. Diskussion der Ergebnisse	124
5.2. Analyse der vormals vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche nach Entfernung der Siliziumdeckschicht	127
5.2.1. Chemische und physikalische Oberflächenanalyse	127
5.2.2. Diskussion der Ergebnisse	132
5.3. Vergleich der HAXPES-Untersuchung mit einer Analyse durch Röntgenemissionsspektroskopie	133
5.4. Zusammenfassung	137
6. Zusammenfassung und Ausblick	139
A. Anhang	I
A.1. Ergänzende Untersuchungen zur thermischen Behandlung von ZnO:Al . . .	I
A.1.1. Nasschemisch texturierte ZnO:Al-Schichten	II
A.1.2. Alternative Deckschichten	V
A.1.3. Schnelle Heizprozesse bei hohen Temperaturen	XI
A.2. Einfluss der Deckschicht und des trockenchemischen Ätzschritts bei der Bestimmung der elektrischen und optischen Eigenschaften des ZnO:Al	XIV
Abbildungsverzeichnis	XIX
Tabellenverzeichnis	XXIII
Literaturverzeichnis	XXV
Veröffentlichungen	XXXIX
Danksagung	XLI

1. Einleitung

Die Notwendigkeit einer nachhaltigen, also insbesondere kohlenstoffarmen und ressourcenschonenden Energiewirtschaft wird heute im Grundsatz von allen relevanten gesellschaftlichen und politischen Gruppierungen in Europa bejaht. Differenzen bestehen hingegen über die konkrete Ausgestaltung und den zeitlichen Horizont des Umbaus auf eine nachhaltige Energiewirtschaft. Auch wenn hierbei der Umfang des notwendigen oder wünschenswerten Beitrags der Erneuerbaren Energien im zukünftigen Energiemix Gegenstand politischer Diskussionen ist, wird selten rundweg bestritten, dass diese einen wesentlichen Beitrag zur Energieversorgung zu leisten haben, der zukünftig stetig auszubauen ist.¹

Den Natur- und Ingenieurwissenschaften kommt in diesem Zusammenhang neben der Aufklärung über beispielsweise die Folgen des anthropogenen Klimawandels zunächst hauptsächlich die Aufgabe zu, Wissen und Technologien zur Energieversorgung zu entwickeln, die umweltverträglich und ressourceneffizient, aber auch ökonomisch dauerhaft wettbewerbsfähig und industriell skalierbar sind.

In gewisser Hinsicht stehen so auch die verschiedenen Erneuerbaren Energien in Konkurrenz zueinander, wobei diese durch ihre unterschiedlichen Vor- und Nachteile bezüglich der Art der Gewinnung und unmittelbaren Nutzbarkeit abgemildert sind und somit auch ein langfristiges Nebeneinander verschiedener Arten wahrscheinlich und wünschenswert ist. Nur sehr eingeschränkt gilt das natürlich für die einzelnen Technologien innerhalb einer Sparte der Erneuerbaren Energien. Diese stehen in direkter Konkurrenz zueinander, da sie sich bzgl. ihrer Eigenschaften als Bestandteil des Energiesystems sehr ähneln und somit dem Kostenaspekt bei der Beurteilung der einzelnen Technologien oft finale Bedeutung zukommt.

In der Photovoltaik sind die auf Siliziumwafern basierenden Technologien marktbeherrschend, eine zunehmende Bedeutung kommt allerdings auch der Dünnschichtphotovoltaik zu (siehe auch [1] und die dort angeführten Referenzen). Ausgangspunkt der Dünnschichtphotovoltaik ist die Nutzbarmachung dünner lichtabsorbierender Schichten im Schichtdickenbereich weniger Mikrometer, welche auf kostengünstige Substrate, wie beispielsweise Glas, deponiert werden. Da die Dünnschichtphotovoltaik zumindest bisher einen gegenüber den Wafertechnologien geringeren Wirkungsgrad aufweist, hängt der langfristige Erfolg der Dünnschichtphotovoltaik ganz wesentlich davon ab, ihr Potenzial einer hohen Material- und

¹Ein weiterer wichtiger Bestandteil des Aufbaus einer nachhaltigen Energieversorgung ist die Erhöhung der Energieeffizienz, welche zu einer Dämpfung des global wachsenden „Energiehungers“ führen muss. Da das ganz wesentlich nicht nur eine Aufgabe der Natur- und Ingenieurwissenschaften bzw. der Wissenschaft generell, sondern insbesondere auch eine Frage des gesamtgesellschaftlichen Lebensstils und Wirtschaftens ist, wird dieser Aspekt an dieser Stelle nicht weiter vertieft.

Kosteneffizienz auch vor dem Hintergrund sich ebenfalls weiterentwickelnder Wafertechnologien voll auszuschöpfen und gleichsam auch höhere Wirkungsgrade zu erzielen. Darüber hinaus kann die Dünnschichtphotovoltaik auch weitere Vorteile bieten, wie sie sich z. B. bei der Nutzung flexibler Substrate darstellen.

Zentraler Bestandteil vieler Dünnschichtkonzepte in der Photovoltaik sind leitfähige und transparente Oxidschichten (TCO^2), die eine kostengünstige elektrische Kontaktierung der Solarzellen ermöglichen. Aber auch über die Photovoltaik hinaus finden TCOs Anwendung in vielen modernen optoelektronischen Bauelementen. Hierbei sind die Anforderungen an das TCO jeweils vor dem Hintergrund der spezifischen Technologie zu spezifizieren und das Material in Bezug auf diese zu optimieren und anzupassen. Ein Material von zunehmender Bedeutung auch für industrielle Anwendungen ist aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al), welches sehr gute elektrische und optische Eigenschaften aufweist und dabei insbesondere aufgrund seiner Zusammensetzung aus Elementen, welche auf der Erde in großer Menge vorhanden sind, sehr kostengünstig hergestellt werden kann.

In der Silizium-Dünnschichtphotovoltaik weisen die auf amorphem und mikrokristallinem Silizium basierenden Stapelsolarzellen die bisher höchsten Wirkungsgrade auf, jedoch scheint eine Erhöhung des Wirkungsgrads und industrielle Herstellung von Solarmodulen mit deutlich über 15 % Wirkungsgrad auf der Basis dieser Technologien schwer realisierbar.³ Vor diesem Hintergrund stellt sich die Frage alternativer Silizium-Dünnschicht-solarzellkonzepte, welche eine höhere Effizienz sowie eine günstige Herstellung ermöglichen. Am Institut für Silizium-Photovoltaik des Helmholtz-Zentrums Berlin wird als ein entsprechendes Konzept das der polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzelle erforscht. Kern dieses Konzepts ist die Deposition von amorphem Silizium, welches nachfolgend beispielsweise durch thermische Behandlung in seiner festen Phase kristallisiert wird. Weitere Nachbehandlungsschritte erhöhen die strukturelle und elektronische Qualität des polykristallinen Siliziums. Bei Nutzung von Elektronenstrahlverdampfung als Depositionsmethode, welche sich durch eine vielfach höhere Depositionsrate als die üblicherweise bei der Silizium-dünnschicht-Photovoltaik genutzte chemische Gasphasenabscheidung auszeichnet, konnten bisher Wirkungsgrade in Minimodulen von 8 % erreicht werden [4], wobei mittelfristig auch Wirkungsgrade über 15 % möglich erscheinen.

Im Zusammenhang mit der thermischen Festphasenkristallisation des amorphen Siliziums und den weiteren thermischen Nachbehandlungsschritten im Konzept der polykristallinen Dünnschichtsolarzelle stellen sich besondere, über die gewöhnlichen hinausgehende Anforderungen an das transparente und leitfähige Oxid. Insbesondere die optimale Nutzung vor dem Hintergrund der thermischen Nachbehandlungsschritte ist hervorzuheben. Hierbei stellt sich die wissenschaftliche Frage, inwieweit diese die elektrischen und optischen Eigenschaften des im Schichtstapel eingebauten Zinkoxids verändern und welche Prozesse an

²Transparent Conductive Oxides

³Einen Eindruck über die Fortschritte in den Wirkungsgraden unterschiedlicher Technologien im zeitlichen Verlauf erhält man beim Vergleich verschiedener „Solar Cell Efficiency Tables“, welche aktualisiert alle 6 Monate veröffentlicht werden, siehe beispielsweise [2, 3] im Vergleich.

der Grenzfläche von Silizium und Zinkoxid (Si/ZnO) durch diese induziert werden. Diese Fragen zu adressieren ist zentraler Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Aufbauend auf ersten Ergebnissen zur Analyse des Einflusses thermischer Nachbehandlungen auf die Volumeneigenschaften von ZnO:Al unter einer Siliziumdeckschicht [5, 6], welche eine Verbesserung insbesondere der elektrischen Eigenschaften durch thermische Nachbehandlung zeigen, werden in dieser Arbeit die Möglichkeiten und Grenzen dieser Verbesserung und die physikalischen Ursachen derselben detailliert untersucht. Hierbei wird neben der Analyse der elektrischen ein weiterer Schwerpunkt auf die optischen Eigenschaften und deren Wechselwirkung gelegt. Neben der Analyse der physikalischen Ursachen dieser Veränderungen ist auch gezeigt, wie Heizbehandlungen eine gezielte Veränderung und Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften erlauben. Die Untersuchung der Volumeneigenschaften des ZnO:Al erfolgt hierbei methodisch mit elektrischen, optischen und strukturellen Standard-Charakterisierungsmethoden der modernen Dünnschichtanalytik.

Die Analyse der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche und ihrer Veränderungen während thermischer Behandlungen kann nur im Rahmen aufwendiger experimenteller Methoden durchgeführt werden. In der vorliegenden Arbeit erfolgt eine Untersuchung durch Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II.

Die vorliegende Arbeit ist in sechs Kapitel untergliedert.

Kapitel 2 gibt eine Einführung in die zum Verständnis notwendigen physikalischen und technologischen Grundlagen, sowohl in Hinsicht auf ZnO:Al als auch auf die in dieser Arbeit benutzten wesentlichen experimentellen Methoden.

Kapitel 3 erläutert die experimentellen Rahmenbedingungen und die Versuchsdurchführungen.

Kapitel 4 bündelt die Ergebnisse zur Untersuchung des Einflusses der thermischen Nachbehandlung auf die Volumeneigenschaften des ZnO:Al zur Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften.

Kapitel 5 zeigt eine Analyse der thermisch induzierten chemischen Veränderungen an der Si/ZnO-Grenzfläche mittels Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie.

In Kapitel 4 und Kapitel 5 erfolgt zur Erhöhung der Lesbarkeit in umfangreichen Unterkapiteln die Diskussion der Ergebnisse separat am Ende des Unterkapitels.

Kapitel 6 gibt schließlich eine Zusammenfassung der vorliegenden Arbeit und einen Ausblick.

Im **Anhang** sind ergänzende Untersuchungen zur thermischen Behandlung von ZnO:Al zusammengefasst, welche insbesondere technologisch relevant sind.

2. Physikalische und technologische Grundlagen

Das Kapitel gibt eine Einführung in die physikalischen Eigenschaften des aluminiumdotierten Zinkoxids (ZnO:Al) als transparentes und leitfähiges Oxid. Im Zusammenhang mit seinen strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften wird auch auf die Grundlagen der angewendeten Methoden zur Charakterisierung eingegangen. Ferner erfolgt eine kurze Darstellung der Herstellung von ZnO:Al-Schichten mittels Magnetronsputtern.

Separat dargestellt wird die Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen, da sie im Rahmen dieser Arbeit insbesondere der Analyse der vergrabenen Grenzfläche des ZnO:Al zum Silizium dient und einen gesonderten Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt.

Abschließend erfolgt eine knappe Beschreibung des auf Festphasenkristallisation basierenden polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzellkonzepts, da dieses neben der Optimierung der elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al einen wesentlichen Hintergrund und eine wesentliche Motivation für die thermische Nachbehandlung des ZnO:Al unter einer Deckschicht darstellt. Auch die Notwendigkeit der genauen Analyse und Kenntnis der Eigenschaften der vergrabenen ZnO:Al-Grenzfläche und deren Veränderung unter thermischer Behandlung leiten sich aus dem dargestellten Zellkonzept ab.

2.1. ZnO:Al als transparentes und leitfähiges Oxid

Aluminiumdotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) gehört zur Materialklasse der transparenten und leitfähigen Oxide,¹ in der es neben den prominenten Vertretern Indiumzinnoxid ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ITO) und fluordotiertes Zinnoxid ($\text{SnO}_2:\text{F}$, FTO) von zunehmendem wissenschaftlich-technischem, aber auch industriellem Interesse ist. Von zentraler Bedeutung bzgl. der Nutzung von ZnO:Al und weiteren TCOs ist der Umstand, dass sich die gewünschten technisch-physikalischen Eigenschaften aufgrund ihrer physikalisch zusammenhängenden Ursachen oft nicht unabhängig voneinander optimieren lassen.

So führt z. B. eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration in der Regel zwar zu einer Reduzierung des spezifischen Widerstands, jedoch oft auch zu einer Verschlechterung der optischen Eigenschaften an der langwelligen Grenze des transparenten Spektralbereichs des TCO. Eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger für den elektrischen Transport hingegen ist optisch zumindest unproblematisch, mitunter vorteilhaft und führt ebenfalls zu einer höheren elektrischen Leitfähigkeit und ist somit immer vorzuziehen, jedoch in der Umsetzung nicht trivial.

¹Transparent Conductive Oxides (TCOs)

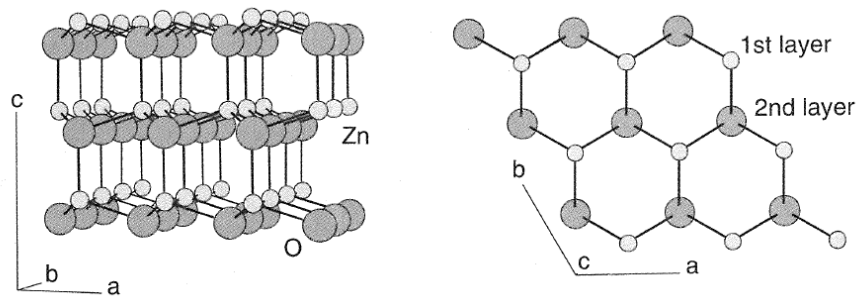


Abbildung 2.1.: Darstellung der Kristallstruktur von ZnO aus [7]: Links ist eine Aufsicht senkrecht zur c-Achse, rechts entlang der c-Achse gezeigt.

Dieses Unterkapitel gibt einen Einblick in die wesentlichen strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften von dünnen ZnO:Al-Schichten, wobei auch auf die Herstellung und die Methoden der physikalischen Charakterisierung eingegangen wird. Bzgl. der Darstellung der physikalischen Eigenschaften liegt ein Schwerpunkt auf der Begründung und Erläuterung der elektrischen als Folge der strukturellen Eigenschaften des Materials.

2.1.1. Strukturelle Eigenschaften, Defekte und Deposition von ZnO:Al

Im Zusammenhang mit seinen strukturellen Eigenschaften wird im Folgenden auch der Kenntnisstand zu intrinsischen Defekten und zur Dotierung von ZnO knapp dargestellt. Einer Erläuterung zur Herstellung von dünnen ZnO:Al-Schichten für die Photovoltaik durch Magnetronspuiten folgt eine kurze Darstellung der Grundlagen zur Röntgenbeugung, da sie als wichtige strukturelle Charakterisierungsmethode dieser Schichten in dieser Arbeit fungiert. Aus Platzgründen wird auf die Darstellung der physikalischen Grundlagen zur Rasterelektronenmikroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie verzichtet. Diesbezügliche Referenzen sind in Kapitel 3 gegeben.

2.1.1.1. Struktur des ZnO

Zinkoxid kristallisiert üblicherweise in der hexagonalen Wurtzit-Kristallstruktur mit einer zweiatomigen Basis bestehend aus Zink und Sauerstoff (Abb. 2.1). Die Einheitszelle kann man sich veranschaulichen als ein rechtwinkliges Prisma mit einer Raute als Grundfläche. Die c-Achse steht also in einem rechten Winkel auf der von der a- und b-Achse aufgespannten Fläche. Die a- und b-Achse schließen einen Winkel von 120° ein. Die Gitterkonstante entlang der a- und b-Richtung beträgt 0,325 nm, entlang der c-Achse 0,521 nm. Die Zinkatome sind nahezu tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben und umgekehrt, wobei der Abstand entlang der c-Achse mit 0,190 nm etwas kleiner als der zu den anderen Atomen mit 0,198 nm ist [7–9].

2.1.1.2. Intrinsische Punktdefekte

Der Umstand, dass nominell undotiertes ZnO eine native n-Leitung aufweist [10], hingegen eine signifikante p-Leitung in ZnO auch durch Dotierung nur schwer erreichbar ist [11–13], deutet auf die Relevanz elektrisch aktiver intrinsischer Defekte in ZnO hin. Die Beurteilung der Relevanz unterschiedlicher intrinsischer Defekte in dünnen ZnO-Filmen ist experimentell schwierig, von daher wird die Diskussion um die Art, Häufung und elektrische Bedeutung der intrinsischen Defekte in ZnO hauptsächlich im Rahmen von Ab-Initio-Modellrechnungen geführt. Hierbei hat sich bisher noch kein allgemein akzeptiertes Defektmodell etabliert. Die Ab-Initio-Rechnungen beruhen in der Regel auf Dichtefunktionalen des Mehrelektronensystems in Superzellen [14–20] und zielen auf die Bestimmung von Defektbildungsenergien, der energetischen Lage der Defekte in der Bandlücke und der Größe der Bandlücke. Hierbei ist festzustellen, dass bei den Berechnungen stets von bestimmten Näherungen Gebrauch gemacht werden muss, deren Anwendbarkeit und deren Ausmaß auf die Gültigkeit der Ergebnisse unter Experten oft strittig sind und von Nicht-Experten kaum beurteilt werden können. Besonders häufig wird die Lokale-Dichte-Näherung [21–24] benutzt und dann mit nachfolgenden Korrekturen versehen.²

Aufgrund der möglichen Wechselwirkung intrinsischer Defekte mit extrinsischen Defekten, welche durch Dotierung hervorgerufen werden, und der damit verbundenen Bedeutung intrinsischer Defekte auch für die elektrische Leitfähigkeit dotierter Materialien soll an dieser Stelle knapp ein Einblick in den aktuellen Diskussionstand für ZnO gegeben werden.

Unter den Punktdefekten stellen insbesondere Sauerstoffvakanz (V_O) und interstitutionelle Zinkatome (Zn_i) in ZnO mögliche Kandidaten für donatorartige Defekte dar, welche grundsätzlich n-Leitung zur Folge haben könnten. Damit ein Donator aber signifikante n-Leitung zur Folge haben kann, muss er sowohl als flacher Defekt in der Bandlücke liegen als auch eine geringe Bildungsenergie aufweisen. Mehrere Untersuchungen legen aber nahe, dass weder V_O insbesondere aufgrund seiner tiefen Lage in der Bandlücke noch Zn_i aufgrund seiner hohen Defektbildungsenergie signifikant zur n-Leitung beitragen können [14, 15, 25, 26]. Van der Walle berechnet, dass Wasserstoff in ZnO als flacher Donator fungiert und schlägt vor diesem Hintergrund vor, den während der Herstellung schwer vermeidbaren Einbau von Wasserstoff in das ZnO als Ursache der n-Leitung in nominell undotiertem ZnO zu vermuten [16]. Während eingebauter Wasserstoff auch von weiteren Autoren [17] als mögliche Ursache für n-Leitung grundsätzlich angesehen wird, schlußfolgern Lany und Zunger, dass es in ZnO weitere Mechanismen geben muss, da n-Leitung auch auftrete, wenn der Wasserstoff ausgeheizt wurde oder gar nicht bzw. nicht in ausreichendem Maß vorhanden ist. Sie vermuten einen metastabilen leitfähigen Zustand der Sauerstoffvakanz als Ursache für die intrinsische n-Leitung des ZnO. Zwar sei der Grundzustand der Sauerstoffvakanz tief in der Bandlücke lokalisiert, eine optische Anregung würde den Zustand aber in das Leitungsband anheben und habe somit eine elektrische Leitfähigkeit zur Folge [18, 19]. Agoston et al. proklamieren auf der Basis einer anderen Berechnungsmethode des Mehrelektronensystems die Sauerstoffvakanz in TCOs als flachen Donator [27], dies hatte aber

²Insbesondere die Bandlücke wird oft im Rahmen der Lokalen-Dichte-Näherung zu klein berechnet und nachfolgend korrigiert.

eine protestierende Kommentierung von Lany und Zunger zur Folge [28]. Auch wenn somit keine abschließende Beurteilung und Kommentierung des Wissenstands möglich sind, liegt die Vermutung nahe, dass die Sauerstoffvakanz einen elektrisch bedeutenden Defekt in ZnO darstellen könnte.

Der Umstand, dass p-Leitung bis heute in ZnO auch durch extrinsische Dotierung nur in geringem Maße und teilweise nur instabil zu beobachten ist, könnte einerseits darin begründet sein, dass sich in ZnO leicht kompensierende intrinsische Defekte für p-Leitung bilden [15], andererseits scheint auch der Einbau von stabilen Akzeptoratómen bzw. Akzeptorclustern schwierig [20].

2.1.1.3. Dotierung

ZnO ist mit verschiedenen Dotiermaterialien und Verfahren als hochdotierter, entarteter n-Halbleiter herstellbar, das heißt, es treten bei n-Dotierung offensichtlich keine dominierenden Selbstkompensationseffekte zumindest bis zu sehr hohen Dotierungen auf. Bei der Abscheidung dünner dotierter ZnO-Filme für die Nutzung in der Photovoltaik werden bei der Herstellung mittels Magnetronspütern insbesondere Aluminium [29, 30] oder Gallium [31] verwendet, welche dem Sputtertarget in definierter Konzentration beigegeben sind. Bei der chemischen Gasphasenabscheidung bei niedrigen Drücken³ von ZnO erfolgt die Dotierung oft mit Bor, welches mit dem Precursor Diboran beim Wachstum zugeführt wird [32, 33].

Dichtefunktionalberechnungen zeigen, dass Aluminium auf einem Zinkgitterplatz (Al_{Zn}) als flacher Donator fungiert, der auch dann eine geringe Bildungsenergie aufweist, wenn sich das Fermi-Niveau E_{F} nah am Leitungsband befindet [19]. In diesem Bild läge das aktivierte Al_{Zn} dann also als positiv einfach geladener Defekt vor. Es gibt aber auch Hinweise dafür, dass der Effekt bei extrinsischer Dotierung noch vielfältiger sein könnte. Ellmer findet anhand elektrischer Transportmessungen Indizien für ionisierte Störstellen in hochdotiertem ZnO:Al mit einer Ladungszahl von 2, was darauf hinweisen könnte, dass die Dotierung auch wesentlich zu einer Bildung von Sauerstoffvakázen führt, indem der Dotand im ZnO eine Oxidverbindung bildet [34].

2.1.1.4. Magnetronspütern dünner ZnO:Al-Filme für die Photovoltaik

Kathodenzerstäubung, in der Regel als Sputtern bezeichnet, ist ein Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung,⁴ bei dem beschleunigte Teilchen aus einem zumeist fest vorliegenden Material, dem sog. Target, Teilchen herausschlagen, welche sich dann auf einem gegenüberliegenden Substrat abscheiden (Abb. 2.2). Legt man an das Target im Vergleich zu einer es umgebenden Vakuumkammer ein konstantes negatives Potenzial an, fungiert also das Target als Kathode einer Gleichspannungsanordnung („DC⁵“), so kann eine Gasentladung initiiert werden. Die positiven Ionen beschleunigen auf das Target, stoßen auf dessen Oberfläche und lösen durch Impulsübertrag Atome wie auch Sekundärelektronen aus der Kathode heraus. Die Sekundärelektronen werden im elektrischen Feld beschleunigt

³Low Pressure Chemical Vapor Deposition LPCVD

⁴Physical Vapor Deposition PVD

⁵Direct Current

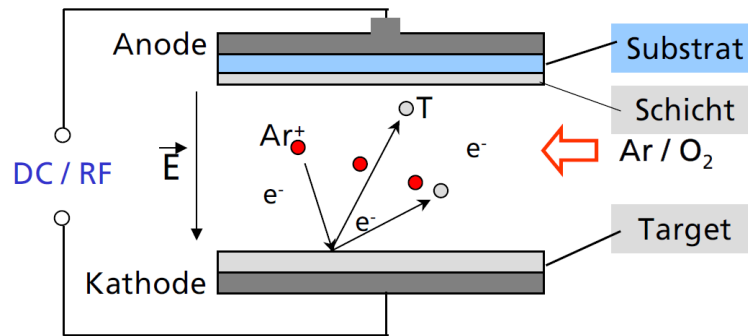


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung eines Sputterprozesses aus [38]: Argon fungiert als Sputtergas. Bei einem reaktiven Sputterprozess wird neben dem Sputtergas noch das Reaktivgas zugeführt. Eine Plasmaanregung kann über eine Gleichspannungs (DC)- oder Wechselspannungsquelle (z.B. RF⁶) erfolgen.

und können weitere Gasatome ionisieren. Eine fortlaufende Entstehung von Sekundärelektronen und Ionen, also die Aufrechterhaltung eines Plasmas erlauben den Fortgang eines Sputterprozesses [7, 35–37]. Voraussetzung hierfür ist natürlich, dass die Generation die Rekombination der Elektronen mit positiven Ionen überwiegt. Als Sputtergas wird in der Regel Argon verwendet. Ein wichtiger Sputterparameter ist die sogenannte Sputterausbeute Y

$$Y = \frac{Z_e}{Z_i}, \quad (2.1)$$

welche als der Quotient der Anzahl vom Target herausgelöster Teilchen Z_e pro Anzahl der einfallenden Ionen Z_i definiert ist. Die Sputterausbeute ist vom Targetmaterial als auch von der Energie und Art der einfallenden Ionen und dem Einfallswinkel abhängig. Im Allgemeinen zeigen Metalle eine höhere Sputterausbeute als Metalloxide [7].

Von zentraler Bedeutung für die Attraktivität des Sputterns als Beschichtungstechnologie war die Weiterentwicklung zum sog. Magnetronsputtern, bei dem Permanentmagnete hinter dem Target die vom Target emittierten Sekundärelektronen durch die Lorentzkraft auf Zykloidenbahnen ablenken [35, 39]. Es kommt somit zu einem effektiv längeren Weg der Elektronen in der Nähe des Targets, wodurch sich dort die Plasmadichte erhöht (Abb. 2.3). Das Magnetronsputtern ermöglicht somit eine weitere Reduktion des Drucks in der Vakuumkammer, welcher zur Aufrechterhaltung der Gasentladung notwendig ist. Dadurch kann aber auch die angelegte Spannung reduziert werden. Eine weitere Konsequenz ist der herabgesetzte Beschuss der Substrate mit hoch-energetischen Elektronen, was weniger Schichtschädigungen beim Filmwachstum und geringere Substrattemperaturen zur Folge hat. Insgesamt ermöglicht das Magnetronsputtern somit höhere Sputterraten und Stromdichten. Die räumlich inhomogene Plasmadichte vor dem Target hat aber auch eine ungleichmäßige Abnutzung des Targetmaterials („Race Tracks“) bei planaren Magnetronkathoden zur Folge. Für gewöhnlich werden hier höchstens 30% des Targetmaterials dem Sputterprozess zugeführt [39]. Eine Möglichkeit, die Materialnutzung des Targets zu erhöhen, sind rotierende Röhrentargets, die auch in der industriellen Großflächenbeschichtung Anwendung finden.

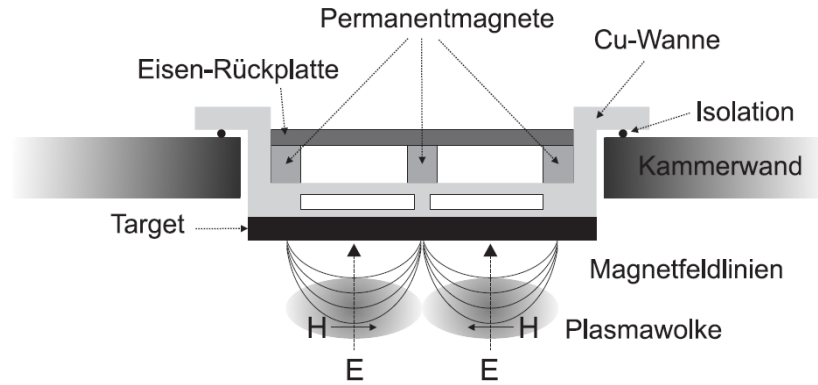


Abbildung 2.3.: Aufbau einer typischen Magnetronkathode aus [43]: Permanentmagnete hinter dem Target, wobei benachbarte mit entgegengesetzter Polarität positioniert sind, führen zu einem Magnetfeld vor dem Target, welches die Elektronen auf Kreisbahnen zwingt und die Plasmadichte in Targetnähe erhöht.

Beim Wachstum von Metalloxiden wird abhängig davon, ob der Sauerstoff als Reaktivgas dem Sputterprozess zugeführt wird oder schon im Targetmaterial gebunden vorliegt, das sog. reaktive von dem nicht-reaktiven Sputtern unterschieden [7]. Bei der Deposition von ZnO:Al besteht das Target beim reaktiven Sputtern aus metallischem Zink, welches mit Aluminium dotiert ist. Beim nicht-reaktiven Sputtern hingegen beinhaltet das keramische ZnO/Al₂O₃-Target auch den für die Herstellung des ZnO:Al-Films benötigten Sauerstoff. In dieser Arbeit wurden ausschließlich nicht-reaktive Sputterprozesse durchgeführt, weswegen hier nicht näher auf den reaktiven Sputterprozess eingegangen wird. Eine genaue Beschreibung des reaktiven Sputterprozesses kann im Rahmen des sog. Berg-Modells [40] und Simulationen [41, 42] erfolgen. Allgemeine Untersuchungen der Möglichkeiten und Grenzen des reaktiven Sputterns von ZnO:Al finden sich beispielsweise in [38, 43–45].

Abhängig davon, ob sich das Substrat bei der Sputterdeposition bewegt oder nicht, unterscheidet man die dynamische von der statischen Deposition [7]. Da die ungleichmäßige Abnutzung der Targets beim planaren Magnetronsputtern bei einer statischen Deposition aber auch ungleichmäßige Filmeigenschaften zur Folge haben kann, wird außer zu Zwecken der grundlegenden Untersuchung des Sputterprozesses zur Herstellung von Schichten mit möglichst homogenen Eigenschaften und insbesondere bei industrieller Anwendung in der Regel dynamisch deponiert.

Allgemein kann das Filmwachstum auf dem Substrat beim Sputterprozess in mehrere Schritte unterteilt werden [46]. Dem Transport der gesputterten neutralen Teilchen des Targets durch die Gasphase folgt die Adsorption der Teilchen auf dem Substrat. Oberflächendifusionsprozesse ermöglichen die Bewegung der Teilchen auf dem Substrat und den Einbau in eine schon vorhandene Schicht bzw. die Bildung eines Nukleationskeims, welcher weiter wachsen kann. Auch die Desorption von Teilchen auf dem Substrat ist wieder möglich. Für Details zum Schichtwachstum sei beispielsweise auf [36, 47] verwiesen. An dieser Stelle soll nur hervorgehoben werden, dass das Schichtwachstum wesentlich von den Sputterparametern Druck und Temperatur als auch von dem Beschuss der Schicht während des Wachstums beeinflusst wird [46].

Gesputterte ZnO:Al-Filme wachsen in der Regel polykristallin mit einer dominanten c-Achsen-Orientierung senkrecht zum Substrat mit Kristalliten in der Größenordnung 30–70 nm [38, 43, 48]. Darüber hinaus ist in der Regel beim Wachstum eine initiale Wachstumsschicht von etwa 100–300 nm feststellbar, welche kleinere Körner und eine höhere Defektdichte aufweist [49–51]. Für die Anwendung in der Photovoltaik ist neben exzellenten elektrischen und optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schicht insbesondere ihre Texturierbarkeit wichtig, welche Lichtstreuung und Lichteinfang in die eigentliche Solarzelle ermöglicht. Während bei der LPCVD von ZnO:B eine Oberflächenrauigkeit schon direkt nach der Deposition vorliegt [32, 33], muss beim Sputtern von ZnO die Texturierung nach der Deposition erfolgen. Hierfür eignet sich ein nasschemischer Ätzschritt mit verdünnter Salzsäure ausgezeichnet [29].

Die bisher in der Literatur mittels Sputterdeposition hergestellten ZnO:Al-Filme mit der besten Kombination ihrer elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften zur Nutzung in Silizium-Tandemdünnschichtsolarzellen (vgl. Kapitel 2.3) wurden in einem RF-Sputterprozess von keramischen Targets hergestellt [52, 53]. DC-Sputterprozesse scheinen aber grundsätzlich ähnlich gute Materialeigenschaften zu ermöglichen, wenn dem Sputtergas etwas Sauerstoff zugegeben wird [54]. Vermutlich ist hier noch weiterer technologischer Optimierungsbedarf vorhanden. Wichtig bzgl. der Optimierung der elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften für photovoltaische Anwendungen ist insbesondere, dass sich die genannten Eigenschaften nur bedingt unabhängig voneinander optimieren lassen. So gelang es Kluth et al. in einem modifizierten „Thornton-Modell“ die Kompaktheit RF-gesputterter Filme und ihre Texturierbarkeit durch verdünnte Salzsäure in Abhängigkeit der Substrattemperatur und des Sputterdrucks darzustellen [55]. Berginski et al. erweiterten dieses modifizierte „Thornton-Modell“ noch durch eine Betrachtung des Zusammenhangs zwischen der Targetdotierkonzentration und der Texturierbarkeit der resultierenden ZnO:Al-Schichten [56]. Zwar weisen die Filme mit guter Texturierbarkeit oft auch gute elektrische Eigenschaften auf, die Identifizierung des für ein konkretes Solarzellkonzept „besten“ ZnO:Al bedarf aber sowohl optimierter Arbeitsbedingungen in der Depositionsanlage als auch einer Feinjustage und ggf. Kompromissen bzgl. der angestrebten physikalisch vielfältigen Eigenschaften.⁷ Insgesamt eignen sich demnach Sputterprozesse bei Substrattemperaturen von $T \geq 300^\circ\text{C}$ und Sputterdrücken $p \leq 3 \cdot 10^{-3}$ mbar von moderat dotierten Targets mit 0,5–1,0 Gewichtsprozent Al_2O_3 im Target zur Herstellung hochqualitativer Frontkontakte für Silizium-Dünnschichtsolarzellen [56, 57]. Jedoch liegt die Mobilität der Ladungsträger selbst bei im Sinne der Maximierung der Mobilität feinoptimierten Abscheidparametern und Randbedingungen oft lediglich in der Größenordnung von $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [57–59].

⁷Eine weitere insbesondere in der praktischen Anwendung relevante Eigenschaft von ZnO:Al ist seine Langzeitstabilität im Bauteil, welche oft im Labor durch Versuche in feuchter und warmer Umgebung („damp heat“) getestet wird. Der Einfluss thermischer Nachbehandlungen auf die Damp-Heat-Stabilität wurde nicht explizit in dieser Arbeit untersucht, ist aber auch Untersuchungsgegenstand einer Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich (für Details siehe [51]).

2.1.1.5. Korngrenzen als strukturelle Defekte in ZnO:Al

Gesputterte ZnO:Al-Schichten wachsen polykristallin, d.h. ihre Struktur ist durch das Vorhandensein von Korngrenzen charakterisiert, die die Grenzflächen zwischen einzelnen Kristalliten darstellen. Korngrenzen sind also 2-dimensionale Defekte, die beim räumlichen Aufeinandertreffen von Kristallen gleicher Kristallstruktur, aber unterschiedlicher räumlicher Orientierung auftreten. Korngrenzen können anhand der relativen Lage der angrenzenden Kristallite zueinander und anhand der Lage der Korngrenzenebene charakterisiert werden [60]. In realen polykristallinen Materialien beobachtet man gehäuft bestimmte Winkellagen zwischen den Orientierungen angrenzender Kristallite, die sich ggf. durch den Einbau von Facettierungen und Versetzungen ausbilden. Hierbei kommt es zur Ausbildung von Korngrenzen mit geringeren Bildungsenergien. Oft sind das Korngrenzen, die durch das Vorhandensein eines Koinzidenzgitters charakterisiert sind. Das Koinzidenzgitter bezeichnet das Übergitter, das aus gemeinsamen Gitterpunkten benachbarter Kristallite besteht, wenn man die Gitterpunkte der Kristallite in den Bereich des jeweils anderen Kristallits räumlich extrapoliert. Für bestimmte Winkellagen existieren koinzidierende Gitterpunkte, hierbei wird der Korngrenze ein sog. Sigma-Wert (Σ) zugewiesen, der als Quotient des Volumens der Einheitszelle des Koinzidenzgitters und des der Einheitszelle des Einzelgitters definiert ist. Tendenziell weisen Korngrenzen mit geringeren Σ -Werten auch geringere Bildungsenergien auf. Die Untersuchungen von Korngrenzen in gesputterten ZnO:Al-Schichten ist aufgrund der relativ geringen Kristallitgrößen erschwert. Im Zusammenhang dieser Arbeit sind Korngrenzen insbesondere als Streuzentren für den elektrischen Transport relevant. Details zur allgemeinen strukturellen Charakterisierung von Korngrenzen können z.B. in [60, 61] nachgelesen werden.

2.1.1.6. Röntgenbeugung an ZnO:Al-Schichten

Eine Möglichkeit der strukturellen Untersuchung von Festkörpern ist die Beugung von Röntgenstrahlung, bei der aus den Interferenzen der den Festkörper verlassenden Strahlung Rückschlüsse auf die Struktur des Festkörpers möglich sind. Grundsätzlich ist auch die Beugung von Röntgenstrahlung im Festkörper eine Konsequenz der Wechselwirkung der Strahlung mit den Elektronen des Festkörpers und somit eine genaue Beschreibung komplex, viele Beugungsphänomene lassen sich aber im Rahmen der sogenannten kinematischen Beugungstheorie gut beschreiben [62, 63]. Bei der kinematischen Beugungstheorie geht man vereinfachend davon aus, dass die einfallende Strahlung den streuenden Festkörper an allen Orten zur Emission von Kugelwellen anregt, wobei nur elastische Streuung angenommen wird. Außerdem stehen Primär- und Sekundärstrahlung in einem festen Phasenverhältnis zueinander. Eine Interferenz von Primär- und Sekundärstrahlung wird ebenso wenig betrachtet wie Dämpfungseffekte. Betrachtet man den Festkörper als periodische Struktur von Streuzentren, so folgt, dass man insbesondere dann von Null verschiedene integrierte Streuintensitäten erhält, wenn für den Streuvektor $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, der die Differenz des auslaufenden Wellenvektors \mathbf{k} zu dem einlaufendem Wellenvektor \mathbf{k}_0 darstellt

$$\mathbf{K} = \mathbf{G} \tag{2.2}$$

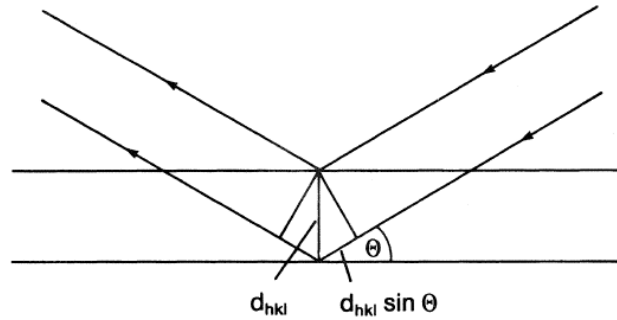


Abbildung 2.4.: Veranschaulichung der Beugungsbedingung nach Bragg aus [63]: Der Gangunterschied zweier an benachbarten Netzebenen reflektierter Wellen hängt vom Einfallswinkel und dem Netzebenenabstand ab.

gilt, wobei \mathbf{G} der reziproke Gittervektor des streuenden Gitters ist. Diese Beziehung wird auch Laue-Gleichung genannt und stellt die Grundlage dafür dar, dass aus Röntgenbeugungsexperimenten Strukturinformationen über Festkörper erhalten werden können. Eine anschauliche Deutung der Beugungsbedingung geht auf W. L. Bragg zurück. Demnach kann die Beugung von Röntgenstrahlung im Festkörper auch als Reflexion der Wellen an den Netzebenen betrachtet werden. Ist der Gangunterschied zweier an unterschiedlichen Netzebenen reflektierter Wellen gerade ein Ein- oder ein Vielfaches der Wellenlänge, so tritt konstruktive Interferenz auf und man erhält eine hohe Streuintensität. Den Zusammenhang

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (2.3)$$

bezeichnet man als Bragg'sche Gleichung, wobei λ die Wellenlänge, d_{hkl} den Netzebenenabstand, Θ den Einfallswinkel und n die Ordnung bezeichnet (siehe Abb. 2.4).

Führt man Diffraktometrimessungen nach Bragg-Brentano durch (vgl. Kapitel 3.7), so kann aus der Lage der Reflexe auf die Struktur des Gitters geschlossen werden. Die Intensität der Reflexe hängt hingegen auch vom Inhalt der Elementarzelle, also den beteiligten Atomen und dem Streuvolumen, ab. Die Halbwertsbreite von Röntgenpeaks wird u.a. wesentlich durch die Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche bestimmt, welche in grober Näherung mit der Größe der streuenden Kristallite identifiziert werden kann. Für polykristalline Filme besteht also grundsätzlich die Möglichkeit der Bestimmung einer mittleren Korngröße nach der sog. Scherrer-Gleichung

$$D_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \Theta}, \quad (2.4)$$

wobei D_{hkl} die Ausdehnung der Kristallite, K einen Faktor, der von der Form der Kristallite abhängt, B die Halbwertsbreite und λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung darstellt. Dieser Zusammenhang ist jedoch vereinfachend. Die Breite eines Peaks hängt neben den physikalischen Parametern des Festkörpers auch von der Geräteanordnung ab. Als physikalische Parameter des Festkörpers können neben der Größe der Kristallite auch Spannungen und Gitterdefekte zu Verbreiterungen führen [62], weswegen die Scherrer-Gleichung eher

eine untere Grenze für die Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche gibt. Außerdem könnte die Wahl der gewählten Verteilungsfunktion zur Anpassung eines gemessenen Röntgenreflexes Einfluss auf die Bestimmung der Halbwertsbreite haben. Vor diesem Hintergrund erscheint eine Berechnung von Korngrößen anhand der Scherrer-Gleichung auf der Basis von einfachen Bragg-Brentano-Messungen lediglich als grobe Abschätzung sinnvoll. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einer stets identischen Geräteanordnung an ähnlichen Proben Messungen durchgeführt, welche wiederum methodisch gleich ausgewertet wurden. Die Anpassung an den bei einem Wachstum mit c -Achsenorientierung senkrecht zum Substrat auftretenden Hauptbeugungsreflex (002) wurde mit einer Pseudo-Voigt-Funktion und einem linearen Untergrund durchgeführt. Von daher erlaubt ein Vergleich der Lagen und Halbwertsbreiten des Hauptreflexes einen qualitativen Vergleich der strukturellen Eigenschaften der Proben.⁸

2.1.2. Elektrische Eigenschaften

In diesem Unterkapitel werden die elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al und der Hall-Effekt erläutert, der zur Untersuchung des elektrischen Transports in ZnO:Al in dieser Arbeit angewandt wurde. Eine Betrachtung des Einflusses eines elektrischen Feldes als Störung der Verteilungsfunktion der Elektronen im entarteten Halbleiter erlaubt eine Begründung der Anwendbarkeit des Drude-Modells der elektrischen Leitfähigkeit auch auf ZnO:Al-Schichten und ein besseres Verständnis der Kenngrößen des elektrischen Transports. Neben der schon in Abschnitt 2.1.1 angesprochenen Dotierung, die eine Entartung des ZnO erlaubt und somit eine große Zahl freier Ladungsträger zur Folge hat, sind die Streumechanismen für die freien Ladungsträger die bestimmende Größe für den elektrischen Transport in ZnO:Al. Auch wenn eine Vielzahl von Streumechanismen in ZnO:Al wirken, wird die Mobilität der Ladungsträger im Wesentlichen durch ionisierte Störstellen, Korngrenzen und Streuung an Phononen dominiert. Der Hall-Effekt erlaubt die Bestimmung der freien Ladungsträgerdichte in ZnO:Al, sodass in Verbindung mit Leitfähigkeitsmessungen auch auf die Mobilität der Ladungsträger geschlossen und der elektrische Transport anhand seiner Kenngrößen vollständig beschrieben werden kann.

2.1.2.1. Beschreibung des elektrischen Transports in Halbleitern

Die typischen Messgrößen des elektrischen Transports, also die Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerkonzentration n und die Beweglichkeit der Ladungsträger μ , erfahren im Rahmen der erstmals von Drude entwickelten Beschreibung des elektrischen Transports in Metallen [64] eine anschauliche Begründung und werden auch zur Beschreibung des elektrischen Transports in Halbleitern benutzt. Bei einer rein phänomenologischen Darstellung des elektrischen Transports bleibt jedoch stets unklar, inwieweit diese Messgrößen als mittlere makroskopische Eigenschaften als Folge von mikroskopischen physikalischen Prozessen

⁸Die sog. Fundamentalparameteranalyse sowie weitere Röntgenbeugungsmethoden ermöglichen eine detailliertere Beschreibung und Unterscheidung der physikalischen Parameter. Ein guter Überblick findet sich ebenfalls in [62].

des Festkörpers verstanden werden können. Auch wenn eine detaillierte Ausführung den Rahmen der notwendigen und zweckmäßigen Darstellung der Grundlagen des elektrischen Transports, wie sie zum Verständnis dieser Arbeit notwendig ist, sprengt, sollen zumindest knapp einige wesentliche Zusammenhänge erläutert bzw. plausibel gemacht werden, welche ein besseres Verständnis der Ursachen und Kenngrößen des elektrischen Transports erlauben.⁹

Grundsätzlich kann die Elektronenverteilung eines Festkörpers durch eine Verteilungsfunktion f gekennzeichnet werden, welche in Allgemeinheit von der Ortskoordinate \mathbf{r} , dem Wellenvektor \mathbf{k} und der Zeit t abhängig ist. Nur im thermodynamischen Gleichgewicht kann diese Verteilungsfunktion direkt mit der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f_0 = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.5)$$

identifiziert werden, bei der die Verteilung nur von der Energie E und der Temperatur T abhängt. E_F bezeichnet hierbei die Fermi-Energie des Systems. Betrachtet man aber eine Störung dieses Systems, so muss man für den Übergang der Verteilungsfunktion vom Zeitpunkt $t - dt$ in den Zeitpunkt t allgemein schreiben

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathbf{r} - \mathbf{v}dt, \mathbf{k} - \dot{\mathbf{k}}dt, t - dt) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}} dt, \quad (2.6)$$

wobei der Term $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}}$ hier alle inneren Prozesse des Festkörpers, wie z.B. Stöße, umfasst („Stoßterm“). Anschaulich kann man also formulieren, dass in einem infinitesimalen Zeitelement dt Elektronen in einen neuen Zustand überführt werden, und zwar einmal durch ihre Geschwindigkeit \mathbf{v} sowie durch eine Änderung ihres Wellenvektors $\dot{\mathbf{k}}$, was durch eine äußere Kraft hervorgerufen sein kann und darüber hinaus durch intrinsische Prozesse des Ladungstransports. Entwickelt man nun bis zum ersten Glied in dt und nimmt an, dass die Änderung des Wellenvektors durch ein elektrisches Feld mit der Feldstärke \mathbf{E} bedingt wird, so folgt mit $\dot{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{F}}{\hbar} = -\frac{e}{\hbar}\mathbf{E}$ die sog. Boltzmann-Gleichung

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} - \frac{e}{\hbar} \mathbf{E} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{St}}. \quad (2.7)$$

Der Stoßterm kann in seiner allgemeinen Form angegeben werden als Integral über die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen im \mathbf{k} -Raum für einen speziellen Streumechanismus. Die Boltzmann-Gleichung ist somit die Ausgangsgleichung für die Betrachtung des elektrischen Transports in Halbleitern. Die Lösung der Boltzmann-Gleichung und somit die Kenntnis der Verteilungsfunktion würden grundsätzlich die Berechnung physikalischer Mittelwerte des Vielelektronensystems als Folge von entsprechenden Einelektroneneigenschaften erlauben. Jedoch ist offensichtlich, dass die Boltzmann-Gleichung in ihrer allgemeinen Form eine komplizierte Differentialgleichung zur Bestimmung der Verteilungsfunktion f im Nichtgleichgewicht darstellt, deren Lösung in der Regel nur näherungsweise möglich ist. Eine oft benutzte Näherung ist hierbei, dass

⁹Gute Einführungen, an denen sich diese Darstellung auch orientiert, finden sich beispielsweise in [63, 65, 66].

die zeitliche Rate der die Verteilungsfunktion ändernden Stoßprozesse umso größer ist, je größer die Abweichung der Verteilungsfunktion aus der Gleichgewichtsverteilung ist. Hierbei wird im Rahmen der sog. Relaxationszeitnäherung die Relaxationszeit $\tau(\mathbf{k})$ eingeführt, welche die charakteristische Zeitkonstante angibt, mit der Abweichungen aus der Gleichgewichtsverteilung abklingen. Hierbei wird implizit angenommen, dass die Relaxationszeit nicht von der Art der äußeren Störung, sondern nur vom Streumechanismus im Festkörper abhängt. Ferner wird oft in Näherung angenommen, dass sich die Verteilungsfunktion durch eine äußere Störung nur gering von der Gleichgewichtsverteilung unterscheidet. Vernachlässigt man des Weiteren thermische Gradienten im Halbleiter, nimmt eine räumlich homogene Verteilungsfunktion im Festkörper an und betrachtet den stationären Fall nach Einschalten einer äußeren Störung, so erhält man

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \tau(\mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) e\mathbf{E}. \quad (2.8)$$

Mit der Verteilungsfunktion lässt sich auch die Stromdichte allgemein formulieren

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{4\pi^3} \int d^3k \, \mathbf{v}(\mathbf{k}) \cdot f(\mathbf{k}), \quad (2.9)$$

und mit der Definition $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$ und Gl. (2.8) folgt

$$\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3} \int d^3k \, \tau(\mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{k})\mathbf{v}(\mathbf{k}) \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad (2.10)$$

wobei die Gleichgewichtsverteilung aus Gl. (2.8) keinen Beitrag liefert. Wertet man diese Gleichung nun für entartete Halbleiter, wie ZnO:Al, oder Metalle aus, bei denen im Bereich der Fermienergie E_F die Verteilungsfunktion von 1 auf 0 übergeht und demnach $\frac{\partial f_0}{\partial E} = \delta(E - E_F)$ genähert werden darf, und betrachtet die Elektronen dort als frei [65], so erhält man

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau(k_F)}{m^*} =: en\mu \quad (2.11)$$

mit

$$\mu = \frac{e\tau(k_F)}{m^*} \quad (2.12)$$

und somit die schon im Rahmen der Drude-Theorie der Leitfähigkeit bekannten Zusammenhänge, denen hier allerdings ein besseres mikroskopisches Verständnis zugrunde liegt. Nur die Elektronen an der Fermifläche im k -Raum führen also die eigentlichen Streu- und Stoßprozesse beim Stromtransport im Festkörper aus. Hierbei bezeichnet m^* die sog. effektive Masse der Elektronen. Sie ist eine Größe, die der Anschaulichkeit halber eingeführt wird, wenn man die Bewegungsgleichungen für Elektronen in Festkörpern analog zu den klassischen Bewegungsgleichungen der Mechanik formulieren will. Die hier auftretenden Einflüsse des Gitters können in der Bildung einer effektiven Masse zusammengefasst werden, die dann im eindimensionalen Fall gegeben ist mit

$$m^* = \hbar^2 \frac{1}{\frac{\partial^2 E(\mathbf{k})}{\partial k^2}}. \quad (2.13)$$

Die effektive Masse m^* ist proportional zum Kehrwert der zweiten partiellen Ableitung der Energie E nach dem Wellenvektor k , anschaulich also proportional zum Kehrwert der Krümmung von $E(\mathbf{k})$.¹⁰

Die Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit kann also auch im entarteten Halbleiter auf eine Analyse der Ladungsträgerdichte n und der Mobilität der Ladungsträger μ zurückgeführt werden. In der Regel hat man im Festkörper aber mehrere Streuprozesse, die die Mobilität der Ladungsträger beeinflussen. Nimmt man an, dass die Streuprozesse unabhängig voneinander sind, dass sich also ihre Streuwahrscheinlichkeiten addieren, so folgt in der Relaxationszeitnäherung, dass die Streuwahrscheinlichkeiten proportional zum Kehrwert der Relaxationszeit sind, so folgt mit $\frac{1}{\tau_G} = \sum \frac{1}{\tau_i}$ auch

$$\frac{1}{\mu_G} = \sum \frac{1}{\mu_i}, \quad (2.17)$$

was als Matthiessen-Regel bekannt ist. Liegt also im Halbleiter ein Streumechanismus vor, der separat betrachtet deutlich geringere Mobilitäten der Ladungsträger zur Folge hätte als die jeweils anderen Streuprozesse einzeln, so ist auch die sich ergebende Mobilität der Ladungsträger im gesamten Halbleiter durch diesen Prozess dominiert und limitiert.

2.1.2.2. Streumechanismen in ZnO:Al

Die Streumechanismen für den elektrischen Transport in realen Festkörpern sind vielfältig, wie z.B. Streuung an neutralen und geladenen Punktdefekten, Versetzungen, Korngrenzen, verschiedenen Phononen oder z.B. piezoelektrische Streuung bei polaren Verbindungen und nicht zentrosymmetrischen Einheitszellen [67, 68]. Alle genannten Streumechanismen sind auch in ZnO:Al vorhanden, bei Raumtemperatur sind aber insbesondere die Streuung an geladenen Defekten und die Streuung an Korngrenzen dominant und werden in der Regel zusammen mit der Streuung an Phononen betrachtet, um experimentell ermittelte

¹⁰Eine elegante Einführung der effektiven Masse kann mittels des Korrespondenzprinzips aus der Hamiltonschen Mechanik erfolgen. Mit der ersten Bewegungsgleichung $\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial H}{\partial p}$ folgt für den Festkörper allgemein

$$v(k) = \frac{\partial E(k)}{\partial p} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} \quad (2.14)$$

und somit auch

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(k)}{\partial k} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \frac{dk}{dt}. \quad (2.15)$$

Mit $p = \hbar k$ und $F = \frac{dp}{dt}$ folgt

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \cdot F, \quad (2.16)$$

wodurch man im Korrespondenzschluss eine effektive Masse m^* definieren kann, mit der die Bewegungsgleichung geschrieben werden kann in der „Newtonschen Form“ $F = m^* a$.

Mobilitäten der Ladungsträger in den Schichten näherungsweise zu beschreiben [59]. Für Streuung des elektrischen Transports in ZnO:Al existieren sehr gute Übersichtsartikel von Ellmer et al. [7, 34, 59].

Streuung an ionisierten Störstellen

Ausgangspunkt einer Beschreibung der Streuung an ionisierten Störstellen kann die quantenmechanische Streutheorie in 1. Bornscher Näherung sein [69], die den Streuprozess komplett elastisch beschreibt und insbesondere für schwache Streupotenziale Gültigkeit besitzt. Kernproblem der theoretischen Behandlung ist dann die möglichst exakte Formulierung des Streupotenzials. Erstmals wurde die Streuung an ionisierten Störstellen von Conwell und Weisskopf theoretisch behandelt [70], indem sie die Streuung als Streuprozess der Elektronen in dem Coulomb-Potenzial der positiven Ionen unter Rückgriff auf die Rutherford-Streuung behandelten. Hierbei betrachteten sie die Masse der Streuzentren als unendlich und alle Streuprozesse als unabhängig voneinander. Eine wesentliche Schwäche dieses Modells ist die fehlende physikalische Diskussion der Abschirmung des Coulomb-Potenzials durch freie Ladungsträger.¹¹ Brooks, Herring und Dingle behandelten die Streuung an abgeschirmten Potenzialen, wobei Dingle hier auch entartet dotierte Halbleiter betrachtete [71, 72]. Nach Dingle gilt für die Beweglichkeit der Ladungsträger bei Streuung an ionisierten Störstellen

$$\mu_{\text{iis}}^{\text{Di}} = \frac{3(\epsilon_r \epsilon_0)^2 h^3}{Z^2 m^{*2} e^2} \frac{n}{N_i} \frac{1}{F_{\text{iis}}(\zeta)} \quad (2.18)$$

$$\text{mit der Abschirmfunktion } F_{\text{iis}} = \ln(1 + \zeta) - \frac{\zeta}{1 + \zeta} \quad \text{und} \quad \zeta = (3\pi^2)^{\frac{1}{3}} \frac{\epsilon_r \epsilon_0 h^2 n^{\frac{1}{3}}}{m^{*2} e^2}. \quad (2.19)$$

Hierbei bezeichnet Z die Ladungszahl des Streuzentrums, n die Elektronendichte und N_i die Dichte der ionisierten Störstellen.¹² Eine weitere Ergänzung von Pisarkiewicz [73] für hochdotierte Halbleiter bezieht die Nichtparabolizität des Leitungsbandes in der Form $\frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = E + CE^2$ mit ein, die dann die folgende effektive Masse im Leitungsband zur Folge hat

$$m^* = m_0^*[1 + 2CE], \quad (2.20)$$

wobei C den Parameter der Nichtparabolizität darstellt und m_0^* entsprechend die effektive Masse in einem parabolischen Leitungsband.

Für die Abschirmfunktion ergibt sich nach Pisarkiewicz

¹¹Conwell und Weisskopf nehmen lediglich eine Beschränkung der Potenzialreichweite in dem Sinn an, dass gestreute Elektronen immer nur an dem räumlich nächsten Streuzentrum gestreut werden. Das Potenzial der Streuzentren wird also bei $\frac{N_i^{1/3}}{2}$ abgeschnitten, wenn N_i die Dichte der Streuzentren bezeichnet.

¹²Ferner bezeichnet ϵ_r die Dielektrizitätszahl, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums, \hbar das Plancksche Wirkungsquantum, m^* die effektive Masse der Elektronen im Leitungsband und e die Elementarladung.

Tabelle 2.1.: Fitdaten zur empirischen Beschreibung des elektrischen Transports in ZnO:Al in Anlehnung an Masetti nach Ellmer aus [59].

Fitparameter	ZnO
$\mu_{\max} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	210
$\mu_{\min} [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	55
$\mu_{\min} - \mu_1 [\text{cm}^2/\text{Vs}]$	5
$n_{\text{ref1}} [10^{17} \text{cm}^{-3}]$	4
$n_{\text{ref2}} [10^{20} \text{cm}^{-3}]$	6
α_1	1
α_2	2

$$F_{\text{iis}} = [1 + \frac{4\zeta_1}{\zeta}(1 - \frac{\zeta_1}{8})] \ln(1 + \zeta) - \frac{\zeta}{1 + \zeta} - 2\zeta_1(1 - \frac{5\zeta_1}{16}) \quad (2.21)$$

$$\text{mit dem Parameter } \zeta_1 = 1 - \frac{m_0^*}{m^*}. \quad (2.22)$$

Bei einer Parabolizität des Leitungsbandes erhält man mit $\zeta_1 = 0$ und $C = 0$ wieder Gl. (2.19). Interessanterweise liefern diese theoretisch fundierten Modelle oft zu hohe Mobilitäten für die Ladungsträger in dotiertem Zinkoxid verglichen mit den experimentellen Daten, wenn man als Ladungszahl der ionisierten Störstellen 1 annimmt, weswegen Ellmer einen empirischen Fit-Ansatz von Masetti zur Beschreibung der Beweglichkeit der Ladungsträger in Silizium [74] auf ZnO übertragen hat [34, 59], nachdem für die Beweglichkeit gilt

$$\mu^{\text{Ma/Ell}} = \mu_{\min} + \frac{\mu_{\max} - \mu_{\min}}{1 + (n/n_{\text{ref1}})^{\alpha_1}} - \frac{\mu_1}{1 + (n_{\text{ref2}}/n)^{\alpha_2}}. \quad (2.23)$$

Hierbei bezeichnet μ_{\min} die Mobilität durch ionisierte Störstellen, μ_{\max} die Mobilität durch Gittereinflüsse und $\mu_{\min} - \mu_1$ die Mobilität, wenn sich bei hohen Dotierkonzentrationen Cluster von Dotanden bilden. Dadurch, dass die Mobilität unabhängig davon, welches theoretische Modell man genau betrachtet, grundsätzlich proportional zum reziproken Quadrat der Ladungszahl der Streuzentren (vgl. Gl. (2.18)) ist, würde die Streuung an Dotanden-Clustern einen starken Streuprozess darstellen. Durch Anpassung dieser empirischen Formel an experimentelle Daten für dotierte ZnO-Einkristalle folgerte Ellmer für die Fitparameter die in Tab. 2.1 angegebenden Werte.

Diese Ergebnisse und der schon benannte Umstand, dass aus theoretischen Abschätzungen oft zu hohe Mobilitäten für die Ladungsträger im Vergleich zum Experiment resultieren, zeigt, dass der Streuprozess an ionisierten Störstellen in hochdotiertem ZnO:Al auch durch Dotandencluster oder Streuung an Streuzentren mit einer höheren Ladungszahl als 1 beeinflusst sein kann.¹³

¹³Ellmer vermutet in [34], dass das auf Sauerstoffvakanzten als eigentlichem Dotiermechanismus in ZnO:Al mit einer Ladungszahl von 2 hindeuten könnte (vgl. Abschnitt 2.1.1.3).

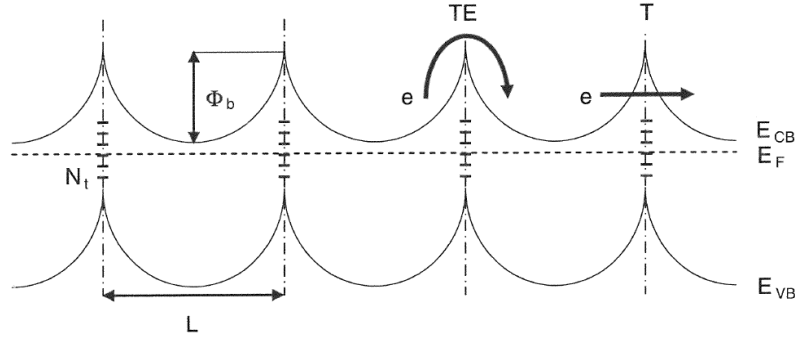


Abbildung 2.5.: Veranschaulichung des elektrischen Transports über Korngrenzen an einem polykristallinen n-Halbleiters aus [7]: Bei einer Korngröße L , einer Defektdichte an den Korngrenzen von N_t und einer durch Dotierung hervorgerufenen Ladungsträgerkonzentration N , ergibt sich die energetische Barriere Φ_b an der Korngrenze, über welche im Seto-Modell nur thermionische Emission (TE) und keine Tunnelprozesse betrachtet werden (T).

Streuung an Korngrenzen

Auch wenn Korngrenzen in polykristallinen Materialien in großer Anzahl und somit auch in verschiedenen Arten auftreten, lässt sich der Einfluss der Korngrenzen auf die elektrischen Eigenschaften des Materials oft im Rahmen relativ einfacher Modelle beschreiben, in denen mittlere Eigenschaften für die Korngrenzen im polykristallinen Material angenommen werden. Ein die experimentellen Befunde erstmals gut beschreibendes und im Kern bis heute gebräuchliches Modell des elektrischen Transports über Korngrenzen formulierte Seto 1975 anhand von Untersuchungen an polykristallinem p-leitendem Silizium [75]. Ausgangspunkt der Beschreibung von Seto ist die Betrachtung der Korngrenze als Bereich mit einer hohen Anzahl struktureller Defekte und unabgesättigter Bindungen. Diese unabgesättigten Bindungen würden freie Ladungsträger einfangen, wodurch sich eine Potenzialbarriere an der Korngrenze ausbildet, die für freie Ladungsträger als Streumechanismus des elektrischen Transports wirkt. Die elektrische Aufladung der Korngrenze führt zu einer Raumladungszone um die Korngrenzen, deren Breite auch von der Ladungsträgerkonzentration in den Körnern abhängt. Beschreibt man den Streuprozess in dem polykristallinen Material räumlich eindimensional mit einer konstanten Korngröße L und nimmt an, dass alle Dotieratome ionisiert sind und in der räumlichen Dichte N vorliegen, wobei die Korngrenze eine Flächendichte von Traps N_t („Korngrenzendefekte“) hat, welche alle die Energie E_t besitzen, so können Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger berechnet werden. Hierbei betrachtet Seto nur thermionische Emission über Korngrenzenbarrieren und berechnet somit für die Mobilität

$$\mu_{\text{Seto}} = \mu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Phi_b}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \mu_0 = Le \left(\frac{1}{2\pi m^* kT}\right)^{1/2}. \quad (2.24)$$

Hierbei bezeichnet Φ_b die energetische Barriere an den Korngrenzen für die freien Ladungsträger (vgl. Abb. 2.5). Man erhält also eine thermische Aktivierung des Transports über die Barriere und mit $\Phi_b = 0$ kann μ_0 auch als Mobilität in den Körnern aufgefasst werden. Die Barrierenhöhe an der Korngrenze ist abhängig von der Dichte der Korngrenzendefekte

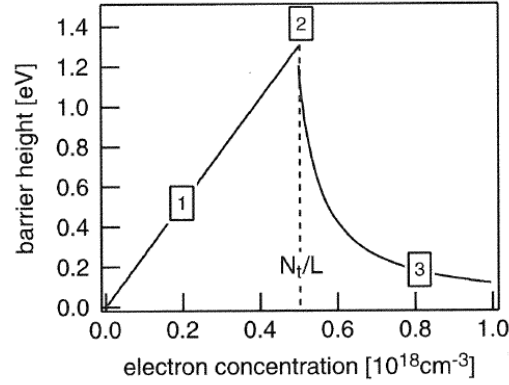


Abbildung 2.6.: Höhe der Korngrenzenbarriere nach Seto aus [7]: Die Höhe der energetischen Barriere an der Korngrenze ist bei gegebener Defektdichte N_t an der Korngrenze abhängig von der Dichte der freien Ladungsträger N und der „Länge“ der Körner - hier gezeigt für den Fall $L = 100 \text{ nm}$ und $N_t = 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$.

im Verhältnis zur Ladungsträgerdichte in den Körnern und Seto unterscheidet zwei Fälle, wobei er immer eine maximale Besetzung der Defekte an der Korngrenze annimmt. Für $LN \leq N_t$ sind die Körner komplett an Ladungsträgern verarmt und man erhält für die Barrierenhöhe

$$\Phi_b = \frac{e^2 L^2 N}{8\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (2.25)$$

also einen linearen Anstieg der Barrierenhöhe mit der Ladungsträgerkonzentration. Gilt hingegen $LN \geq N_t$, so erhält man

$$\Phi_b = \frac{e^2 N_t^2}{8\epsilon_r \epsilon_0 N}, \quad (2.26)$$

d.h., alle Defekte an der Korngrenze sind mit Ladungsträgern gefüllt und die freien Ladungsträger schirmen die Barriere an der Korngrenze partiell ab. Die maximale Barrierenhöhe erhält man also bei $N = N_t L$ (Abb. 2.6).

Von Baccarani et al. [76] wurde das Seto-Modell naheliegender konzeptionell erweitert, indem sowohl eine Energieverteilung der Defektzustände an der Korngrenze zugelassen wurde wie auch der Fall, dass die Defekte an der Korngrenze nur teilweise besetzt sind und das Korn dennoch nicht komplett an Ladungsträgern verarmt ist. Im Ergebnis bestätigen sie das Seto-Modell, folgern aber im Wesentlichen aus einer geringen Dotiereffizienz des Siliziums, dass auch Segregation von Dotieratomen an Korngrenzen auftreten kann. Eine Erweiterung des Seto-Modells auf zwei Dimensionen erfolgte durch Orton und Powell in [77], welche auch in ihrem Übersichtsartikel [78] zur Beschreibung des elektrischen Transports in polykristallinen Halbleitern auf der Basis einfacher geometrischer Modelle eine grundsätzliche Rechtfertigung und Bestätigung des Seto-Modells ableiteten.

Da für hohe Ladungsträgerkonzentrationen nach Gl. (2.26) die Barrierenhöhe an der Korngrenze und außerdem die Breite der Barriere, also die Raumladungszone um die Korngrenze abnehmen, könnten insbesondere in hochdotierten Halbleitern, wie ZnO:Al, auch Tunnel-

prozesse durch Korngrenzenbarrieren von Bedeutung sein, was im Rahmen des hier vorgeschlagenen Modells bei der Anpassung experimenteller Daten zu einer Unterschätzung realer Korngrenzenbarrieren führen könnte.

Das hier dargestellte Modell für den elektrischen Transport über Korngrenzen in polykristallinen Materialien beruht ausschließlich auf der Betrachtung der Korngrenze als Bereich elektrostatischer Aufladung. Dass z.B. in Einzelfällen auch neutrale intrinsische Punktdefekte an Korngrenzen auch ohne elektrische Aufladung aufgrund ihres Einflusses auf die Bandausbildung des Vielelektronensystems Einfluss auf den Transport haben könnten, legten Persson und Zunger für Chalkopyrite anhand von Dichtefunktionalrechnungen nahe [79, 80]. Ein ähnlicher Mechanismus scheint in ZnO:Al zumindest aber nicht sehr wahrscheinlich [81].

Streuung an Phononen

Die Bindungen in ZnO haben teilweise ionischen Charakter, wodurch Gitteranregungen (hier: longitudinal-optische Phononen) elektrische Felder zur Folge haben, die mit den Ladungsträgern des elektrischen Transports wechselwirken [7, 67, 68]. Hierbei kommt es in der Regel zu inelastischen Streuprozessen. Man bezeichnet diese Wechselwirkung auch als Fröhlich-Wechselwirkung. Bei Raumtemperatur handelt es sich um den bedeutendsten allein durch das Gitter induzierten Streumechanismus. Dieser Streumechanismus ist somit auch in undotierten ZnO-Einkristallen bei Raumtemperatur dominant, wodurch anhand von entsprechenden elektrischen Transportuntersuchungen Rückschlüsse auf das Mobilitätslimit dieses Streuprozesses gezogen werden können. Bei Raumtemperatur in Einkristallen beobachtet man eine Beweglichkeit der Ladungsträger in der Größenordnung von $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [7].

2.1.2.3. Hall-Effekt

Der Hall-Effekt [67, 68, 82, 83] ermöglicht die Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration in Halbleitern, sodass mit ergänzenden Leitfähigkeitsmessungen nach Gl. (2.11) auch auf die Mobilität der Ladungsträger im Halbleiter geschlossen werden kann und somit der elektrische Transport anhand seiner Kenngrößen komplett beschrieben ist. Der Hall-Effekt ist eine Folge der Lorentzkraft

$$\mathbf{F} = q(\mathbf{v} \times \mathbf{B}), \quad (2.27)$$

welche auf bewegte geladene Teilchen im Magnetfeld senkrecht zu ihrer Geschwindigkeit \mathbf{v} und der magnetischen Flussdichte \mathbf{B} wirkt. Befindet sich ein leitfähiger Halbleiter in einem Magnetfeld, dessen Flussdichte entlang der z-Achse ausgerichtet ist und wird senkrecht dazu ein Strom aufgeprägt mit der konventionellen Stromrichtung entlang der x-Achse, so entsteht ein elektrisches Feld entlang der y-Achse (Abb. 2.7). Die elektrische Feldstärke dieses elektrischen Feldes ist proportional der Stromdichte in x-Richtung j_x und der magnetischen Flussdichte B_z in z-Richtung. Die Proportionalitätskonstante bezeichnet man als Hall-Koeffizient R_H . Man formuliert also

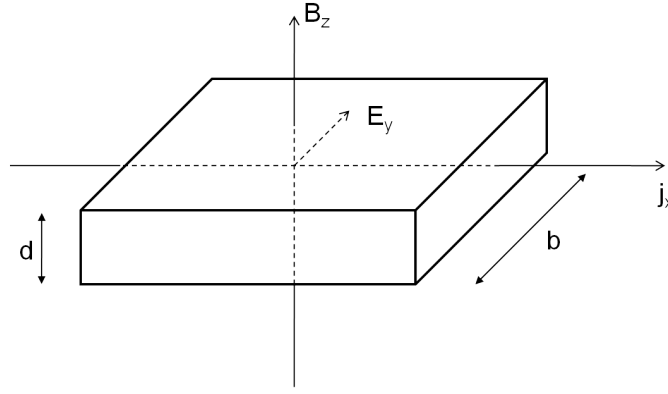


Abbildung 2.7.: Veranschaulichung des Hall-Effekts: Die Lorentzkraft hat die Ausbildung eines elektrischen Feldes zur Folge, welches sie in der Folge kompensiert. Die sich ausbildende Spannung an der Probe bezeichnet man als Hall-Spannung.

$$E_y = R_H j_x B_z. \quad (2.28)$$

Handelt es sich um eine quaderförmige Probe mit einer Breite b entlang der y -Richtung und einer Dicke d entlang der z -Richtung, so kann man mit der Stromstärke $I_x = j_x b d$ und der Hall-Spannung $U_y = E_y b$ den Hall-Koeffizienten durch Messgrößen in der Form

$$R_H = \frac{U_y d}{I_x B_z} \quad (2.29)$$

bestimmen. Die Lorentzkraft führt dabei so lange zu einer Ablenkung weiterer Ladungsträger und einer Zunahme des elektrischen Feldes in y -Richtung, bis das elektrische Feld die Lorentzkraft kompensiert. In diesem Gleichgewichtszustand gilt also

$$q B_z v_x = q E_y, \quad (2.30)$$

woraus für den Hall-Koeffizienten folgt

$$R_H = -\frac{1}{en}, \quad (2.31)$$

wobei n die Dichte der Elektronen und e die Elementarladung darstellt.¹⁴

¹⁴Die hier dargestellte Beziehung für den Hall-Koeffizienten gilt nur für stark dominierende n -Leitung, welche aber bei dem in dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al immer gegeben ist. Des Weiteren muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass eigentlich gilt $R_H = -r_H \frac{1}{en}$, wobei $r_H = \frac{\langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ als Hall-Faktor bezeichnet wird. Der Hall-Faktor hängt somit von den Streumechanismen ab, ist aber in der Größenordnung von Eins und wird im Rahmen der in dieser Arbeit erfolgten Auswertung als Eins angenommen. Das ist insofern sinnvoll, als in der Regel in den Veröffentlichungen zum ZnO:Al der Hall-Faktor implizit als Eins angenommen bzw. nur die Hallmobilität $\mu_H = r_H \mu$ diskutiert wird und somit eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

2.1.3. Optische Eigenschaften

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann häufig hinreichend mithilfe halbklassischer Modelle beschrieben werden [84], bei denen die elektromagnetischen Felder klassisch, also im Rahmen der Maxwell-Theorie des Elektromagnetismus, und die Wechselwirkung mit der Materie in Materialkonstanten zusammengefasst wird, deren Eigenschaften quantenmechanisch fundiert werden. Ausgehend von der Maxwell-Theorie und der Voraussetzung eines linearen Mediums,¹⁵ kann die dielektrische Funktion ϵ als Antwort des betrachteten Materials auf die Anregung durch äußere Felder aufgefasst werden und beschreibt somit die Polarisierung der Materie. Hierbei können einzelne Suszeptibilitätsbeiträge des Materials zur dielektrischen Funktion oft additiv behandelt werden. Für ZnO:Al im betrachteten Intervall des elektromagnetischen Spektrums sind insbesondere zwei Beiträge relevant, nämlich der Beitrag der Fundamentalabsorption über die Bandlücke und die Absorption durch freie Ladungsträger. Hiervon ausgehend kann der Schichtstapel Glas/ZnO im Modell eines planparallelen Mehrschichtsystems mit dem Ziel der Bestimmung physikalischer Eigenschaften des ZnO:Al an die Messungen angepasst werden. Der transparente Bereich zwischen Absorption an der Bandlücke und Absorption der freien Ladungsträger wird oft als „optisches Fenster“ bezeichnet. Als charakteristisches Merkmal dünner ZnO:Al-Schichten treten neben der Fundamentalabsorption und der Absorption durch freie Ladungsträger Interferenzeffekte im Bereich des optischen Fensters auf. Im infraroten Spektralbereich zeigt ZnO:Al eine ausgeprägte Reflexion.

2.1.3.1. Dielektrische Funktion von ZnO:Al

Die Wechselwirkung eines elektrischen Feldes mit einem Festkörper wird durch seine dielektrische Funktion ϵ beschrieben, die die dielektrische Verschiebungsdichte \mathbf{D} mit der elektrischen Flussdichte \mathbf{E} für ein lineares Medium in der Materialgleichung

$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.32)$$

verknüpft [8, 65, 84–86]. Dabei ist die dielektrische Funktion im Allgemeinen abhängig von der Frequenz des elektrischen Wechselfeldes im Material, es gilt also $\epsilon = \epsilon(\omega)$. Die dielektrische Polarisierung \mathbf{P} des Materials wird generell definiert mit der Beziehung

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (2.33)$$

wodurch man mit Gl. (2.32)

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 (\epsilon - 1) \mathbf{E} \quad (2.34)$$

folgern kann. Häufig wird anhand dieser Gleichung die lineare elektrische Suszeptibilität χ eingeführt, die mit der dielektrischen Funktion in der Form

$$\epsilon = 1 + \chi \quad (2.35)$$

¹⁵ein sich linear verhaltendes Material

zusammenhängt. Insbesondere wenn die verschiedenen Beiträge zur dielektrischen Funktion nur in verschiedenen Frequenzbereichen wesentliche Beiträge liefern, können die Suszeptibilitäten additiv zusammengesetzt werden. Aus der Vielzahl möglicher Beiträge sind in ZnO:Al insbesondere der Beitrag der Fundamentalabsorption über die Bandlücke („BL“), der Absorption durch freie Ladungsträger („FE“) sowie der Kopplung von optischen Phononen („OP“) an das elektromagnetische Feld bedeutend [87]. Man kann also schreiben

$$\epsilon_{ZnO} = \epsilon_{\infty} + \chi_{BL} + \chi_{FE} + \chi_{OP}, \quad (2.36)$$

wobei ϵ_{∞} dann einen konstanten Hochfrequenzbeitrag zur dielektrischen Funktion darstellt, der durch Resonanzen bei höheren Energien verursacht wird. In dem in dieser Arbeit untersuchten Spektralbereich von 250 bis 2500 nm sind aber lediglich die Fundamentalabsorption und die Absorption der freien Ladungsträger relevant. Die Resonanz der Kopplung der optischen Phononen an das elektromagnetische Feld liegt im fernen/langwelligen Infrarot [87].

Der Zusammenhang der im Allgemeinen komplexwertigen und frequenzabhängigen dielektrischen Funktion ϵ mit den Messgrößen optischer Transmissions- und Reflexionsmessungen wird über den komplexen Brechungsindex \hat{N} vermittelt

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + i\kappa)^2 = \hat{N}^2. \quad (2.38)$$

Hierbei bezeichnet n die Brechzahl¹⁷ und κ den Extinktionskoeffizienten, der mit dem Absorptionskoeffizienten α , der die Absorption in homogenen absorbierenden Materialien mit

$$I = I_0 \exp(-\alpha x), \quad (2.39)$$

beschreibt, wenn x die Wegstrecke im Material benennt, wie folgt zusammenhängt

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} =: 4\pi\kappa\nu. \quad (2.40)$$

Hierbei bezeichnet $\nu = \lambda^{-1}$ die sog. Wellenzahl.

2.1.3.2. Fundamentalabsorption

Die optische Bandlücke von ZnO:Al wird durch Dotierung verändert. Hier treten zwei konkurrierende Effekte auf. Der in der Regel dominierende Effekt ist der sog. Burstein-

¹⁶Es gilt $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ und $\epsilon_2 = 2n\kappa$. Ferner genügt die Kenntnis des Real- oder Imaginärteils, um die ganze Funktion mithilfe der Kramers-Kronig-Relationen zu bestimmen. Die Kramers-Kronig-Relationen verknüpfen Real- und Imaginärteil einer linearen Antwortfunktion miteinander [68] und es gilt

$$\epsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad \text{und} \quad \epsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \epsilon_1(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi, \quad (2.38)$$

wobei P den cauchyschen Hauptwert des Integrals bezeichnet.

¹⁷Im Kontext des elektrischen Transports wurde n auch als die Dichte der Elektronen eingeführt. Da sich in der Regel aus dem Zusammenhang unmittelbar erschließt, welche physikalische Größe n bezeichnet, wurde hier auch die übliche Bezeichnung der Brechzahl gewählt.

Moss-Effekt [88, 89], der die Aufweitung der Bandlücke, welche anschaulich durch die Besetzung des Leitungsbands mit Elektronen der Dotieratome hervorgerufen wird, beschreibt. Dadurch, dass die Elektronen der Dotanden den unteren Bereich des Leitungsbands besetzen, stehen diese Zustände nicht mehr für optische Übergänge aus dem Valenzband zur Verfügung. Ein zweiter Effekt ist bedingt durch Vielteilcheneffekte der Elektronen sowie der Löcher untereinander [90]. Im Ergebnis kann man mit steigender Al-Dotierung eine Zunahme der Bandlücke von 3,4 eV bis etwa 3,9 eV in ZnO:Al beobachten [87, 90, 91], wobei undotierte Kristalle eine Bandlücke bei 3,4 eV zeigen. Um den dielektrischen Beitrag der Fundamentalabsorption in Festkörpern zu beschreiben, existiert eine Vielzahl von Ansätzen, wie beispielsweise ein Oszillator nach Leng [92] oder der Tauc-Lorentz-Oszillator [93, 94], welche auch zur Beschreibung von ZnO:Al Anwendung finden (Tauc-Lorentz in [95], Leng in [96]). In dieser Arbeit wird der Vorgehensweise in [96] gefolgt und zur Beschreibung das Oszillatormodell nach Leng verwendet. In [97] wurde ein direkter Vergleich beider Modelle zur Anpassung experimenteller Transmissions- und Reflexionsdaten von ZnO:Al vorgenommen und das Modell von Leng eindeutig favorisiert.¹⁸

2.1.3.3. Absorption der freien Ladungsträger

Die freien Ladungsträger im hochdotierten Halbleiter oder Metall führen bei elektromagnetischer Anregung Schwingungen aus. Hierbei handelt es sich nicht um Anregungen einzelner Elektronen, sondern um eine kollektive Anregung des freien Elektronengases [8, 63, 68]. Einen einfachen Ausdruck für den Beitrag des Elektronengases zur dielektrischen Funktion kann nach Drude gefunden werden, wenn man von der mechanischen Bewegungsgleichung ausgehend das Elektronengas als frei, d.h. ohne rücktreibende Kraft, und einen Reibungsterm durch Stoßprozesse der Elektronen annimmt. Nimmt man ferner ein harmonisch oszillierendes äußeres Feld als Anregungsquelle an, so erhält man

$$\epsilon_D = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\omega_\tau}. \quad (2.41)$$

Hierbei bezeichnet ϵ_∞ den Hochfrequenzbeitrag, ω_p die Plasmafrequenz und ω_τ die Dämpfungsfrequenz mit

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 n}{\epsilon_0 m^*}} \quad (2.42)$$

und

$$\omega_\tau = \frac{e}{m^* \mu}. \quad (2.43)$$

Es zeigt sich jedoch, dass insbesondere bei hohen Dotierungen in transparenten und leitfähigen Oxiden die Analyse der dielektrischen Funktion im Rahmen dieses einfachen Drude-Modells die experimentellen Daten nicht korrekt beschreiben kann [43, 97–99]. Insbesondere

¹⁸Einmal ist mit dem „Leng-Oszillator“ eine bessere Anpassung der Spektren möglich, des Weiteren stimmt die so ermittelte Bandlücke auch besser mit der Abschätzung der Bandlücke durch einen Tauc-Plot überein.

kommt es zu einer Unterschätzung der Transmission an der langwelligen Grenze des optischen Fensters. Das ist darin begründet, dass im Rahmen der einfachen Drude-Theorie die Streuung des Elektronengases an den ionisierten Störstellen nicht korrekt widergespiegelt wird. Darüber hinaus erfolgt auch keine Betrachtung der inneren Wechselwirkung des Elektronengases im quantenphysikalischen Sinn, also z.B. keine Betrachtung der Austausch-Korrelations-Wechselwirkung. Modelle zur physikalisch fundierteren Beschreibung der Wechselwirkung des Elektronengases mit den ionisierten Störstellen erfolgen in [87, 99–101], wobei Sernelius in [100, 101] auch eine explizite Beschreibung für polare Halbleiter gibt. Sehr oft erfolgt eine Beschreibung dennoch im Rahmen eines erweiterten Drude-Modells, bei dem dann eine frequenzabhängige Dämpfung eingeführt wird [87, 91, 98, 99]. Ein auch numerisch gut handhabbares Oszillatormodell mit einer frequenzabhängigen Dämpfung im Rahmen eines erweiterten Drude-Modells wird in [96] eingeführt und auch in dieser Arbeit benutzt. Hier nimmt man für die Dämpfungsfrequenz die Form

$$\omega_{\tau}(E) = f(E)(\omega_{\tau 0} - \omega_{\tau \text{Ph}}) + (1 - f(E)) \cdot \omega_{\tau 1} \left(\frac{E}{E_{\text{tr}}} \right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2.44)$$

an, wobei f eine Verteilungsfunktion ist mit

$$f(E) = \left[1 + \exp \left(\frac{E - E_{\text{tr}}}{\sigma} \right) \right]^{-1}. \quad (2.45)$$

In diesem Modell repräsentiert $\omega_{\tau 0}$ die Dämpfung im einfachen Drude-Modell, da ω_{τ} für kleine Energien in $\omega_{\tau 0}$ übergeht. Insbesondere in der Nähe der Übergangsenergie ist der Beitrag des zweiten Summanden zur Dämpfung aufgrund einer signifikanten „Besetzung“ ($1 - f(E)$) in Verbindung mit dem Potenzterm $(E/E_{\text{tr}})^{-3/2}$ bedeutend und $\omega_{\tau 1}$ hat signifikanten Einfluss auf die Dämpfung. Die Frequenz $\omega_{\tau \text{Ph}}$ ist eine Ergänzung für polare Halbleiter nach Sernelius, welche im Rahmen der hier durchgeführten Betrachtungen in der Regel vernachlässigt wird. σ ist hier ein Maß für die Breite des Übergangs in der Verteilungsfunktion.¹⁹ Mit dem erweiterten Drude-Modell lassen sich optische Transmissions- und Reflexionsmessungen des ZnO:Al sehr viel besser beschreiben als im Rahmen des einfachen Drude-Modells. Es verbleibt dennoch stets die Aufgabe der physikalischen Interpretation und Prüfung der Konsistenz der Ergebnisse einer Anpassung des Modells an die experimentellen Daten.

2.1.3.4. Modellierung des Schichtstapels

Der optische Schichtstapel, also z. B. im einfachsten Fall die Reihenfolge der „Schichten“ Luft/Glas/ZnO/Luft, kann als planparalleles Mehrschichtsystem aufgefasst werden, dessen resultierende Transmission und Reflexion sich aus der Transmission und Reflexion der Einzelschichten und der Grenzflächen im Rahmen der Transfermatrixmethode berechnen

¹⁹Der Exponent des Quotienten E/E_{tr} beträgt $3/2$ für Streuung an ionisierten Störstellen und kann ggf. verallgemeinert und vom dominierenden Streumechanismus abhängig betrachtet werden. Somit würde aber ein weiterer Parameter der Variation eingeführt, worauf in dieser Arbeit in der Regel verzichtet wurde. Physikalische Interpretationen bzgl. kleiner Abweichungen des sogenannten Streuexponenten vom Wert $3/2$ im Sinn eines anderen dominanten Streumechanismus als dem an ionisierten Störstellen sind nach Meinung von Hamberg und Granqvist generell eher mit Vorsicht zu betrachten [99].

lassen [84, 97, 102]. Hierbei wird für jede Schicht eine Dicke und dielektrische Funktion angenommen. Die Dicke des Glases ist bekannt und die Dicke der umgebenden Luft wird als unendlich angenommen sowie ihre dielektrische Funktion als Eins. Die dielektrische Funktion des Glases wird anhand einer separaten Messung des unbeschichteten Glassubstrats bestimmt. Die Dicke des ZnO:Al und seine dielektrische Funktion werden im Rahmen der numerischen Anpassung an die gemessenen Spektren bestimmt. In der dünnen ZnO:Al-Schicht werden hierbei im Modell Vielfachreflexionen bzw. die kohärente Addition der vielfachreflektierten elektromagnetischen Wellen zugelassen, was die Beschreibung der auch experimentell beobachteten Interferenzen ermöglicht. Im Glassubstrat wird eine inkohärente Ausbreitung angenommen.²⁰

2.2. Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Röntgen-Photoelektronenspektroskopie bei hohen Anregungsenergien mit dem Ziel durchgeführt, insbesondere die chemische Struktur vergrabener Grenzflächen zu charakterisieren. Diese Methode wird oft als HAXPES²¹ bezeichnet und ist nicht mit üblichen Laborröntgenquellen, sondern nur mit Synchrotronstrahlungsquellen durchführbar, welche härtere Röntgenstrahlen als jene zur Verfügung stellen [103–105]. Dieses Unterkapitel soll eine knappe Einführung in die Grundlagen dieser Methode geben. Einer abgrenzenden Einordnung der HAXPES in die Photoelektronenspektroskopie folgt eine physikalische Darstellung des eigentlichen Photoemissionsprozesses. Hiernach wird die Informationstiefe der Untersuchungsmethode anhand der Einführung der „Inelastischen Mittleren Freien Weglänge“ und damit ein Kernaspekt bei HAXPES-Untersuchungen diskutiert. Die an Synchrotronstrahlungsquellen mögliche Variation der Energie der anregenden Röntgenphotonen ermöglicht eine Variation der kinetischen Energie der austretenden Elektronen und somit Untersuchungen mit unterschiedlichen Tiefeninformationen an den Probensystemen. Bei hohen Energien wird somit die Analyse von vergrabenen Grenzflächen möglich. Die spezifische Wechselwirkung des Festkörpers mit den anregenden Röntgenstrahlen kann zu unterschiedlichen Beiträgen in einem Photoemissionsspektrum führen, wobei die bedeutendsten abschließend kurz erläutert werden.

2.2.1. Einordnung der Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie unterscheidet man üblicherweise anhand des Spektralbereichs der anregenden Strahlung ultraviolette Photoelektronenspektroskopie (UPS²²) und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS²³) sowie allgemein winkelintegrierende

²⁰Nach [84] sind Interferenzen immer dann möglich, wenn die sich durch Vielfachreflexion überlagernden Lichtanteile miteinander in Kohärenz sind, wofür das Kriterium

$$\Delta\lambda \ll \lambda^2/(2\pi nd) \quad (2.46)$$

angegeben wird, welches bei Schichten mit Dicken d im Bereich der Wellenlänge sehr oft erfüllt ist.

²¹**H**ard **X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy

²²**U**ltraviolet **P**hotoelectron **S**pectroscopy

²³**X**-Ray **P**hotoelectron **S**pectroscopy

als auch winkelaufgelöste Messverfahren [104, 106, 107].²⁴ Im ultravioletten Spektralbereich erlauben winkelaufgelöste Messungen an kristallinen Festkörpern die Bestimmung der Dispersionsrelation $E(k)$ der Valenzbänder und winkelintegrierende Methoden die Bestimmung von energieabhängigen Zustandsdichten.²⁵ Im Röntgenbereich wird die Photoelektronenspektroskopie in der Festkörperphysik oft zur chemischen Charakterisierung anhand der Analyse von Photoemissionslinien kernnaher Zustände der beteiligten Elemente eingesetzt.²⁶ Auch wenn die Informationstiefe innerhalb gewisser Grenzen vom betrachteten kernnahen Zustand abhängig ist, ermöglicht die gewöhnliche Labor-XPS²⁷ aufgrund einer Informationstiefe von einigen Nanometern in der Regel lediglich eine Charakterisierung von Oberflächen im weiteren Sinne. HAXPES ist somit eine Spezialform der XPS, bei der mit höheren Anregungsenergien größer als 2 keV gearbeitet wird, was eine deutlich größere Informationstiefe von in der Regel mehr als 10 nm zur Folge hat. Somit wird auch das Studium von vergrabenen Grenzflächen und „Volumeneigenschaften“ von Festkörpern mittels Photoelektronenspektroskopie möglich.

2.2.2. Physikalisches Modell der Photoelektronenspektroskopie

Betrachtet man die auf den Festkörper auftreffende Röntgenstrahlung als Störung des Vielelektronensystems,²⁸ so kann man in zeitabhängiger Störungstheorie 1. Ordnung die Wahrscheinlichkeit w eines elektronischen Übergangs mit Fermis Goldener Regel angeben [69, 107]. Es gilt

$$w_{i,f} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_f | \Delta | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega), \quad (2.47)$$

wobei Δ den Störoperator bezeichnet sowie ψ_i den Anfangs- und ψ_f den Endzustand des Vielelektronensystems. Für den Störoperator gilt

$$\Delta = \frac{e}{2mc} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}) + \frac{e^2}{2mc^2} A^2, \quad (2.48)$$

wobei \mathbf{A} das Vektorpotenzial und \mathbf{p} den Impulsoperator bezeichnet. Bei nicht zu hohen Intensitäten kann der quadratische Term vernachlässigt werden [104]. Die Nichtvertauschbarkeit²⁹ der Operatoren und die Annahme, dass die Divergenz des Vektorpotentials im Volumen des Festkörpers null ist, vereinfacht den Störoperator zu

²⁴Letztere werden oft durch den Zusatz AR für „angle resolved“ gekennzeichnet.

²⁵Aufgrund hoher Wirkungsquerschnitte für Ionisationen aus Valenzbändern und Bandlückenzuständen bei geringen Anregungsenergien eignet sich hierfür insbesondere der UV-Bereich. Es sind auch Untersuchungen der Valenzbänder bei hohen Anregungsenergien möglich, jedoch werden dann in der Regel Synchrotronstrahlungsquellen als leuchtstarke Quellen benötigt.

²⁶Mitunter ist dann auch die Bezeichnung „**E**lectron **S**pectroscopy for **C**hemical **A**nalysis“(ESCA) gebräuchlich.

²⁷Gewöhnliche und weit verbreitete Laborröntgenquellen verfügen meist über charakteristische Linien im Bereich 1,2-1,5 keV. (Al K_α 1486,6 eV; Mg K_α 1253,6 eV). Anteile des Bremsspektrums eignen sich aufgrund zu geringer Intensität im Allgemeinen nicht zur Spektroskopie.

²⁸Eine gute Einführung zur Photoelektronenspektroskopie erfolgt in [107], an die auch die folgende Beschreibung angelehnt ist. Eine theoretische Betrachtung auch der Besonderheiten der Photoemission bei hohen Energien erfolgt in [108].

²⁹Aus $\mathbf{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ folgt $\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A}) = 2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p} + i\hbar(\vec{\nabla} \cdot \mathbf{A})$.

$$\Delta = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}. \quad (2.49)$$

Die einfachste Methode der Beschreibung eines Mehrelektronensystems mit N Elektronen besteht darin, es als Produkt von N Einteilchenwellenfunktionen φ darzustellen [69, 107]. Bezeichnet $\varphi_{i,m}$ die Einteilchenwellenfunktion des m -ten Elektrons im Ausgangszustand und $\psi_{i,\tilde{m}}$ die Mehrelektronenwellenfunktion im Ausgangszustand ohne das m -te Elektron, so kann man für die Gesamtwellenfunktion im Ausgangszustand schreiben

$$\psi_i(N) = C \varphi_{i,m} \psi_{i,\tilde{m}}(N-1), \quad (2.50)$$

wobei C einen Faktor zur Normierung und Antisymmetrisierung darstellt. Formuliert man auch den Endzustand als Produkt von Einteilchenwellenzuständen, so erhält man für die Übergangswahrscheinlichkeit des elektronischen Übergangs

$$w_{i,f} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_{f,m} | \Delta | \varphi_{i,m} \rangle|^2 |\langle \psi_{f,\tilde{m}} | \psi_{i,\tilde{m}} \rangle|^2 \delta(E_{m,\text{kin}} + E_f(N-1) - E_i(N) - \hbar\omega), \quad (2.51)$$

wobei hier die Energie des Endzustands E_f als Summe der kinetischen Energie des freien photoemittierten Elektrons $E_{m,\text{kin}}$ und der Energie des verbleibenden Mehrelektronensystems $E_f(N-1)$ dargestellt ist. In der sogenannten „frozen orbital“-Näherung [107] nimmt man nun an, dass die Wellenfunktion des verbleibenden $(N-1)$ -Elektronensystems der Wellenfunktion der entsprechenden Elektronen im Ausgangszustand entspricht, dass also gilt

$$\psi_{f,\tilde{m}}(N-1) = \psi_{i,\tilde{m}}(N-1). \quad (2.52)$$

Da dann aber natürlich auch die Energien dieser Zustände gleich sind und die Anfangsenergie E_i des Gesamtsystems auch als Summe der Energien der Elektronen darstellbar ist, gilt

$$w_{i,f} \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_{f,m} | \Delta | \varphi_{i,m} \rangle|^2 \delta(E_{m,\text{kin}} - E_{m,i} - \hbar\omega). \quad (2.53)$$

Hier bezeichnet $E_{m,i}$ dann die Energie des infolge der Störung photoemittierten Elektrons im Ausgangszustand, also vor der Photoemission. Dieser Zusammenhang besagt, dass man nur eine nicht verschwindende Übergangswahrscheinlichkeit erhält für

$$E_{m,\text{kin}} = \hbar\omega + E_{m,i}. \quad (2.54)$$

Führt man hiermit die Bindungsenergie E_B ein mit $E_B := -E_{m,i}$, so erhält man eine in der angewandten Photoelektronenspektroskopie gebräuchliche Gleichung mit

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_B. \quad (2.55)$$

Die hier eingeführte Bindungsenergie ist also eine Einteilchenbindungsenergie und identisch mit der negativen Hartree-Fock-Bindungsenergie des betreffenden Elektrons im betrachte-

ten Orbital.³⁰ Die verbleibende Aufgabe zur Bestimmung der Übergangswahrscheinlichkeit und somit der Intensität der Photoemission besteht dann in der Bestimmung des Übergangsmatrixelements $\langle \varphi_{f,m} | \Delta | \varphi_{i,m} \rangle$.

Die hier kurz dargestellte Behandlung des Photoemissionsprozesses ist grob vereinfachend und somit nur bedingt geeignet, reale Photoemissionsspektren zu beschreiben. Jedoch erlaubt sie eine Rechtfertigung der für die Auswertung von Photoemissionsdaten üblichen Darstellung der Intensität über der Bindungsenergie, verstanden als Differenz zwischen Anregungsenergie der Röntgenstrahlung und der kinetischen Energie der Photoelektronen (vgl. Gl. (2.55)). Darüber hinaus lenkt sie das Augenmerk auf die gemachten Näherungen und vermittelt einen Eindruck ihrer Tragweite. Hier sind insbesondere die Vernachlässigung von Relaxationen des $(N - 1)$ -Elektronensystems nach der Photoemission bzw. allgemein die Vernachlässigungen der quantenmechanischen Wechselwirkung der Elektronen untereinander und des Photoelektrons mit dem verbleibenden Vielelektronensystem hervorzuheben.

Oft ist es hilfreich den gesamten Photoemissionsprozess in einem Drei-Stufen-Modell³¹ zu beschreiben, indem der eigentlichen Anregung des Elektrons im Festkörper der Transport durch den Festkörper an die Oberfläche und schließlich der Durchtritt durch die Festkörperoberfläche folgt [106, 107, 111, 112]. In einem dreistufigen Modell kann man die eigentliche Anregung gemäß Gl. (2.55) beschreiben und den Transport im Festkörper über eine effektive Dämpfung der Intensität der Photoelektronen, wie im folgenden Abschnitt dargestellt wird.³²

2.2.3. Wechselwirkung der Photoelektronen beim Transport durch den Festkörper

In der Drei-Stufen-Modellvorstellung bewegt sich das Elektron nach der eigentlichen Anregung an seinem Ort im Festkörper durch ihn hindurch und wechselwirkt mit ihm. Interessiert man sich nur für die Energieverteilung der Elektronen, reduziert sich die Fragestellung auf die Frage nach dem Einfluss inelastischer Streuprozesse. Bei hohen kinetischen Energien ist hierbei insbesondere die Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Festkörper dominant. Nur in Einzelfällen können auch Elektron-Phonon-Wechselwirkungen bedeutend sein [107]. Unter der Annahme eines homogenen Volumenmaterials und unter Vernachlässigung von Oberflächeneffekten kann statistisch angenommen werden, dass auf gleichen Wegstrecken des Transports im Festkörper immer der gleiche relative Anteil der Photoelektronen in-

³⁰Diese Energie wird auch als Koopmans Bindungsenergie bezeichnet.

³¹Im Gegensatz zum sog. Drei-Stufen-Modell existieren auch Ein-Stufen-Modelle, die versuchen den Photoemissionsprozess quantentheoretisch anspruchsvoll auf der Basis realistischerer Vielelektronenzustände für den Anfangs- und den Endzustand und theoretisch fundierterer Wechselwirkungsprozesse zu beschreiben [109, 110]. Insbesondere bei hohen Anregungsenergien und somit teilweise großen Wegstrecken der Elektronen im Festkörper scheint eine Trennung zwischen Anregung und Transport sehr plausibel. Jedoch hat diese Betrachtung zumindest theoretisch dort ihre Grenzen, wo Energieverluste bei der direkten Anregung („intrinsische Verluste“) und Energieverluste beim Transport durch den Festkörper („extrinsische Verluste“) „wechselwirken“ [108].

³²Der Einfluss von Oberflächen auf Photoemissionsspektren ist sehr spezifisch von der Oberfläche abhängig, wird häufig bei der Diskussion von XPS-Daten vernachlässigt und im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht.

elastische Streuprozesse erfährt. Bezeichnet man die hierfür charakteristische Weglänge als „Inelastische Mittlere Freie Weglänge (IMFP³³)“, so kann man schreiben

$$dI \propto \exp\left(-\frac{x}{IMFP \cos \Theta}\right) dx, \quad (2.56)$$

wobei dI die Intensität der Photoelektronen ist, welche aus einem Raumelement dx aus einer Tiefe x des Festkörpers stammen [107, 113]. Entspricht der Austrittswinkel aus der Oberfläche des Festkörpers der Oberflächennormalen, so kann IMFP mit einer „mittleren Austrittstiefe“ (EAL³⁴) identifiziert werden.³⁵ Die IMFP bestimmt also eine Art Informationstiefe der Photoelektronenspektroskopie und es wird oft von einer sog. Informationstiefe der Methode gesprochen, die dem Dreifachen der IMFP entspricht.³⁶ Diese Festsetzung ist aber eher willkürlich und kann nur als grobe Abschätzung verstanden werden. Die Intensität der Photoelektronen wird beim Transport durch den Festkörper stets exponentiell gedämpft. Im konkreten Einzelfall ist die Informationstiefe darüber hinaus auch eine Frage des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses der betrachteten spektralen Anteile des Photoemissionspektrums. Interessanterweise beobachtet man bei höheren kinetischen Energien der Elektronen eher nur eine relativ schwache Abhängigkeit der IMFP vom betrachteten Festkörper. Diese Beobachtung, die oft unter der Beschreibung einer „Universellen Kurve“ der IMFP in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen zusammengefasst wird, hat seine physikalische Ursache darin, dass bei hohen Energien der den Festkörper durchlaufenden Elektronen die für die Streuung verantwortlichen Elektronen im Festkörper oft als quasi-freies Elektronengas betrachtet werden können. Bei kleinen Energien wird diese Betrachtung aber zunehmend unzureichend [107]. Die in dieser Arbeit berechneten IMFP wurden mit einem von Tougaard erstellten, frei zugänglichen Programm berechnet,³⁷ bei welchem der IMFP anhand der in [114] dargestellten sog. TPP-2M-Formel errechnet wird. Diese von Tanuma, Powell und Penn erstmals in [115, 116] formulierte und in [114] weiterentwickelte Beschreibung beruht auf der Betrachtung des Festkörpers als Material mit einer komplexen dielektrischen Funktion und einem homogenen Elektronengas sowie experimentellen Werten für Materialgrößen. Abb. 2.8 zeigt die IMFP für Elektronen in Silizium in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie zwischen 100 und 8000 eV. Bei einer Energie von 6 keV beträgt die IMFP also etwa 10 nm, weswegen man bei Messung entsprechend hochenergetischer Elektronen auch signifikante Beiträge zum Spektrum aus dem Festkörper „unterhalb“ seiner Oberfläche erhält. Zum Vergleich ist auch die IMFP in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen für SiO₂ gezeigt. Ab 1000 eV beträgt der Unterschied etwa 20%, für geringere Energien ist er etwas größer.

³³**I**nelastic **M**ean **F**ree **P**ath

³⁴**E**ffective **A**ttenuation **L**ength

³⁵Die mittlere Austrittstiefe wird häufig genau durch $IMFP \cdot \cos \Theta$ definiert.

³⁶Bei einer Wegstrecke im Festkörper, die dem Dreifachen der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge entspricht ist die Ausgangsintensität auf 5 % abgefallen.

³⁷QUASES-IMFP-TPP2M, als Download verfügbar unter www.quases.com

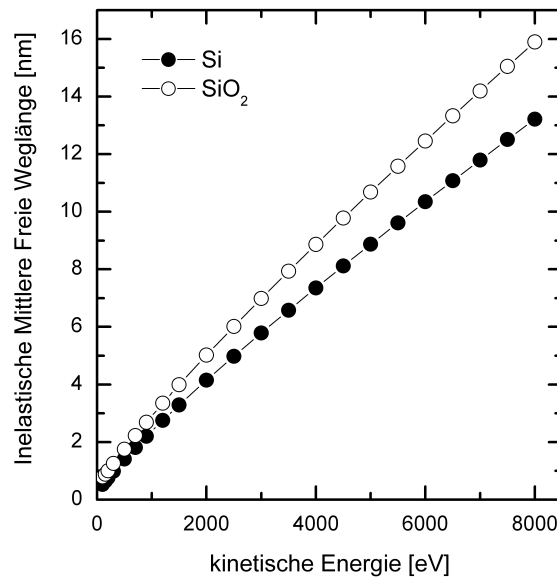


Abbildung 2.8.: Inelastische Mittlere Freie Weglänge in Silizium und Siliziumdioxid in Abhängigkeit der kinetischen Energie der Elektronen: Berechnung mit QUASES-IMFP-TPP2M nach [114].

2.2.4. Beiträge in Photoelektronenspektren

Bei der Messung winkelintegrierender Photoelektronenspektren erhält man für jede Anregungsenergie E_0 eine von der kinetischen Energie der emittierten Elektronen abhängige Intensitätsverteilung [106]

$$I = I(E_{\text{kin}}, E_0). \quad (2.57)$$

Bei der chemischen Analyse des Festkörpers mittels XPS ist insbesondere die Photoemission aus kernnahen Zuständen von Bedeutung, welche die Hauptbeiträge bzw. -linien des Spektrums darstellen und deren Entstehung in Abschnitt 2.2.2 plausibel gemacht wurde. Dabei sind vor allem die spektrale Form, evtl. atomare Aufspaltungen der Beiträge und die energetische Lage im Spektrum charakteristisch für die Photoemission eines spezifischen elektronischen Zustands eines Elements und ermöglichen Rückschlüsse für die chemische Analyse. Hierbei erlaubt Gl. (2.55) die Berechnung der Bindungsenergie des Elektrons. Von zentraler Bedeutung ist der Umstand, dass die Bindungsenergie von kernnahen Elektronen oft empfindlich von der chemischen Verbindung abhängt, die das Element eingegangen ist.³⁸ Die Differenz der Bindungsenergie eines kernnahen Zustands eines Elements in einer chemischen Verbindung mit einem anderen Element gegenüber der Bindungsenergie im

³⁸An dieser Stelle soll nicht detailliert auf die theoretische Grundlegung und Berechnung der Bindungsenergie in chemischen Verbindungen eingegangen werden. Ganz offensichtlich handelt es sich hierbei wieder um eine Fragestellung eines komplexen Vielelektronensystems, dessen energetischen Zustände nicht trivial zu bestimmen sind. In bestimmten Fällen erlauben aber einfache Modelle gute Abschätzungen [107].

chemisch reinen Zustand wird oft als „chemische Verschiebung“³⁹ bezeichnet [107, 117, 118]. Diese chemische Verschiebung ermöglicht also neben der elementspezifischen Analyse auch Rückschlüsse auf die chemischen Bindungen, die im Festkörper vorliegen. Hierin ist eine besondere Stärke der Photoelektronenspektroskopie zu sehen. Die Identifikation und Zuordnung beobachteter Linien wird durch Abgleich mit Daten aus XPS-Datenbanken, wie z.B. der des National Institute for Standards and Technology der USA, erleichtert [119]. Eine erste Zuordnung wird auch durch überschaubare Referenzdatensammlungen und Spektrendarstellungen wie in [120] ermöglicht.

Neben den Hauptbeiträgen der Photoemission aus kernnahen Zuständen können auch mehrere Nebenbeiträge in Photoemissionsspektren auftreten, welche oft als „Satelliten“ bezeichnet werden. Hierbei können beispielsweise plasmonische Anregungen des Elektronengases im Volumen des Festkörpers zu Beiträgen im Bereich niedrigerer kinetischer Energie im Spektrum wenige 10 eV neben der Hauptlinie führen. Darüber hinaus kann der eigentliche Photoemissionsprozess das $(N - 1)$ -Vielelektronensystem in verschiedenen Zuständen hinterlassen. Hier spielen also dann die Relaxation des Vielelektronensystems und die Abschirmung des entstandenen Elektronenlochs eine Rolle. Des Weiteren können auch Oberflächenplasmonen das Photoemissionsspektrum beeinflussen.

Neben eher diskreten Energieverlusten durch oben genannte Prozesse führt die Streuung von Elektronen an Atomen im Festkörper zu einem kontinuierlichen Verlustbeitrag im Photoemissionsspektrum, der als inelastischer Untergrund im Spektrum aufgefasst werden kann. Die korrekte Beschreibung dieses Untergrunds ist Gegenstand einer intensiven wissenschaftlichen Diskussion. Eine Einführung in diese Thematik gibt [107]. Hierbei unterscheiden sich die verschiedenen Modelle durch ihre physikalische Fundierung und Praktikabilität. Oft benutzt werden der sogenannte Shirley-Untergrund [121], der Tougaard-Untergrund [122, 123] oder einfach ein linearer Untergrund.

Einen öfter in Photoemissionsspektren beobachtbaren Beitrag, bei dem es sich aber um keine Photoemission handelt, sind Auger-Linien. Hierbei handelt es sich um die Emission eines Elektrons aufgrund eines Rekombinationsprozesses des Elektronenlochs nach dem eigentlichen Photoemissionsprozess. Ein Elektron aus einem höheren Kernniveau besetzt den durch Photoemission frei gewordenen Zustand und überträgt die frei werdende Energie auf ein weiteres Elektron, welches dann emittiert wird. Die kinetische Energie des emittierten sog. Auger-Elektrons ist in Näherung somit nicht von der Anregungsenergie der Röntgenstrahlung abhängig, sondern nur von der elektronischen Struktur des betrachteten Festkörpers. Die Analyse von Auger-Prozessen ermöglicht somit auch eine chemische Analyse insbesondere von Festkörperoberflächen. Der Auger-Rekombinationsprozess ist ein nichtstrahlender Konkurrenzprozess zur strahlenden Rekombination, deren Detektion den Ausgangspunkt der Röntgenemissionsspektroskopie darstellt.⁴⁰

³⁹„chemical shifts“

⁴⁰Weitere Details zur Auger-Spektroskopie können z.B. in [117, 118] und weitere Details zur Röntgenemissionsspektroskopie (XES) in [124] gut nachgelesen werden.

2.3. ZnO:Al als Frontkontakt in Siliziumdünnschichtsolarzellen

Transparentes und leitfähiges Zinkoxid, hergestellt durch Magnetronspütern und einen nachfolgenden Ätzschritt zur Texturierung, wird seit Jahren erfolgreich im Rahmen von auf a-Si:H und μ c-Si:H basierenden Solarzellentechnologien in Einzel- oder Stapelzellen in der Silizium-Dünnschichtphotovoltaik eingesetzt [125, 126]. Im Superstrataufbau fungiert das ZnO:Al als transparente Fensterschicht und wird als erste Schicht in der Prozessreihenfolge auf das Glassubstrat abgeschieden und nachfolgend texturiert. Hiernach erfolgt die Deposition des Siliziums mit PECVD⁴¹, wobei zunächst die p-dotierte Schicht, dann der intrinsische Absorber und dann die n-Schicht – ggf. gefolgt von einer zweiten Zelle in gleicher Schichtreihenfolge – deponiert werden. Der Rückkontakt wird hierbei oft mit ZnO und Silber gebildet (Abb. 2.9).

Als Kernanforderung an das ZnO:Al als Frontkontakt ist bei diesem Zellkonzept neben der Transparenz für den Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums, welchen die photoaktiven Schichten absorbieren können, und der elektrischen Leitfähigkeit auch die Texturierbarkeit für die Optimierung des Lichteinfangs in die Solarzelle zu nennen. Darüber hinaus ist auch die Stabilität gegenüber wasserstoffhaltigen Plasmen von großer Bedeutung, welche bei der Deposition des Siliziums durch chemische Gasphasenabscheidung auftreten. Alle diese Anforderungen können von dem ZnO:Al sehr gut erfüllt werden [7].

Eine weitere Siliziumdünnschicht-Solarzellstruktur, welche grundsätzlich ein höheres Effizienzpotenzial eröffnen müsste, basiert auf der Herstellung von dünnen polykristallinen Silizium⁴²-Schichten auf kostengünstigen Substraten. Hierbei wird das Silizium in der Regel zunächst amorph abgeschieden und nachfolgend kristallisiert. Mit einem auf thermischer Festphasenkristallisation⁴³ basierenden Prozess, bei dem mittels PECVD amorph abgeschiedenes Silizium bei einer Temperatur von etwa 600°C kristallisiert wird, erzielte CSG Solar 2007 Moduleffizienzen von 10,4% [127]. Hierbei wurde aber kein ZnO:Al in den Schichtstapel integriert und die Kontaktierung der Solarzelle erfolgte mit einem technologisch aufwendigen Prozess mit Kraterstrukturen im Schichtstapel.

Am Institut Silizium-Photovoltaik des Helmholtz-Zentrums Berlin wird an der Entwicklung eines innovativen poly-Si-Zellkonzepts gearbeitet, welches auf der Hochratenabscheidung von amorphem Silizium mittels Elektronenstrahlverdampfung⁴⁴ beruht [4, 128, 129]. Die Elektronenstrahlverdampfung von Silizium ist ein physikalisches Abscheideverfahren, was eine Depositionsrate von bis zu 1 μ m/min und somit wesentlich höhere Depositionsraten als die chemische Gasphasenabscheidung ermöglicht. Darüber hinaus kann auf die für die chemische Gasphasenabscheidung notwendige umfangreiche Sicherheitstechnik verzichtet werden, da bei der Elektronenstrahlverdampfung keine toxischen Gase zum Einsatz kommen. Einer Abscheidung des amorphen Films auf Glassubstraten folgt eine thermische Festphasenkristallisation bei etwa 600 °C. Das polykristalline Silizium wird dann üblicherweise noch weiteren Nachbehandlungsschritten zur Erhöhung der elektronischen Qualität

⁴¹Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

⁴²poly-Si

⁴³Solid Phase Crystallisation SPC

⁴⁴electron beam (ebeam) evaporation

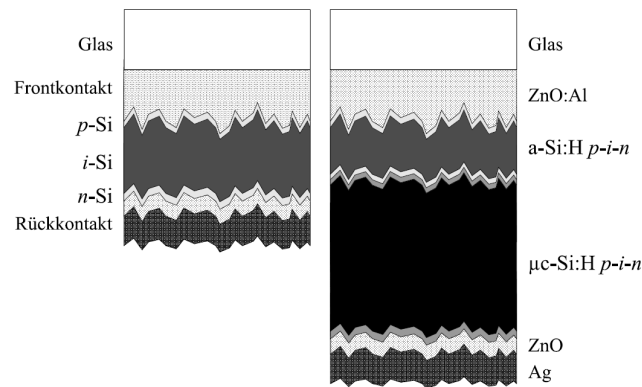


Abbildung 2.9.: Einfach- und Stapelzellen aus a-Si:H und/oder $\mu\text{c-Si}$ [48]: Darstellung einer pin-Einfachzelle (links) und einer pin-Stapelzelle (rechts).

unterzogen. Hierbei werden zunächst ein schneller Heizprozess⁴⁵ zur Heilung von Defekten im polykristallinen Silizium [130] und hiernach eine Wasserstoffplasmabehandlung zur Passivierung noch vorhandener Defekte durchgeführt [131].

Die Implementierung von ZnO:Al als Frontkontakt im Superstrataufbau des dargestellten poly-Si-Zellkonzepts ist grundsätzlich sehr erstrebenswert (Abb. 2.10). Es würde eine deutliche Vereinfachung der Kontaktierung der Solarzellen durch eine auf Laserstrukturierung basierende monolithische Verschaltung ermöglichen. Des weiteren ist auch bei diesem Zellkonzept zur Erzielung hoher Effizienzen die Implementierung von Lichteinfangstrukturen unabdingbar, wie sie grundsätzlich mit texturierten ZnO:Al-Filmen möglich ist. Die erfolgreiche Integration des ZnO:Al stellt aber somit über die schon benannten Anforderungen noch weitergehende an das Material. Einerseits muss das ZnO:Al hierfür eingebaut im Schichtstapel temperaturstabil gegenüber den Temperaturen der einzelnen Prozessierungsschritte sein, also insbesondere kompatibel sein mit der Festphasenkristallisation des Siliziums und dem schnellen Heizschritt (RTP/RTA). Darüber hinaus muss das mit ZnO:Al beschichtete Glassubstrat auch die Herstellung elektronisch hochqualitativen polykristallinen Siliziums ermöglichen und einen guten elektrischen Kontakt bilden. Das impliziert z.B. sowohl, dass keine Kontaminationen des ZnO:Al den Absorber in seiner elektronischen Qualität schädigen, als auch ein „gutmütiges“ Kristallisationsverhalten des Siliziums auf dem ZnO:Al im Sinne einer guten resultierenden elektronischen Qualität des Siliziums. Erste Untersuchungen zur Temperaturstabilität des ZnO:Al auf speziellen Glassubstraten zeigten, dass die elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al unter einer Silizium-Schutzschicht bei Heizprozessen nicht degradieren, sondern sich sogar verbessern können [5, 6, 132], wobei die Ursachen, Möglichkeiten und Grenzen dieser Optimierung bisher nicht detailliert verstanden sind. Des Weiteren wurde bisher kaum systematisch der Einfluss unterschiedlicher Substrate und Schutzschichten untersucht. Die Implementierung des ZnO:Al als Frontkontakt in den Schichtstapel einer auf Festphasenkristallisation basierenden poly-Si-Zelle erweist sich aber trotz der somit vorliegenden Kompatibilität des ZnO:Al mit thermischen

⁴⁵Rapid Thermal Processing RTP oder Rapid Thermal Annealing RTA

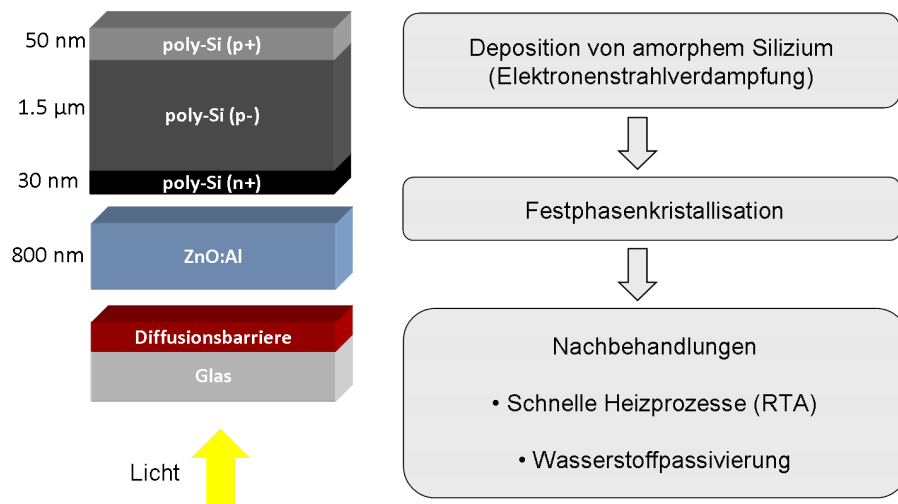


Abbildung 2.10.: Auf Festphasenkristallisation (SPC) basierendes Zellkonzept für polykristallines Dünnschichtsilizium. Die Implementierung von ZnO:Al als Frontkontakt in den Schichtstapel ist angedeutet.

Nachbehandlungen als schwierig und hat in der Regel eine deutlich geringere Effizienz der Solarzelle verglichen mit der identischen Zelle ohne ZnO:Al zur Folge [4]. Dieser Umstand ist bisher wenig verstanden und deutet darauf hin, dass die Si/ZnO-Grenzfläche oder das ZnO als solches einen negativen Einfluss auf die Ausbildung eines hochqualitativen poly-Si-Absorbers haben könnten.

3. Experimentelle Methoden

Dieses Kapitel beschreibt die Verfahren, mit denen das ZnO:Al und die darauf basierenden Schichtstapel hergestellt, thermisch nachbehandelt und weiter prozessiert sowie physikalisch analysiert wurden. Das ZnO:Al wurde mit Magnetronspattern auf verschiedenen Glassubstraten deponiert und mit schützenden Deckschichten versehen. Ein Standardmaterial für die Deckschicht ist amorphes Silizium, welches mit chemischer Gasphasenabscheidung deponiert wurde. Ausgangspunkt der physikalischen Analyse stellte der Schichtstapel nach einer thermischen Nachbehandlung dar, dessen Eigenschaften mit denen des ZnO:Al im Ausgangszustand verglichen wurden. Um die das ZnO:Al abdeckende Schutzschicht zu entfernen, wurden bei Bedarf plasmaunterstützte Trockenätzprozesse angewandt. Schwerpunkte der physikalischen Untersuchung waren einerseits die Analyse der Volumeneigenschaften des ZnO:Al und andererseits die der vergrabenen Grenzfläche des ZnO:Al zu der Deckschicht. Die Volumeneigenschaften des ZnO:Al wurden hauptsächlich mit elektrischen Transportmessungen, optischen Transmissions- und Reflexionsmessungen sowie Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Analyse der vergrabenen Grenzfläche erfolgte mit Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II.

3.1. Herstellung der untersuchten ZnO:Al-Serien

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten ZnO:Al-Schichten wurden alle mit Magnetronspattern auf Glassubstraten abgeschieden. Die Depositionen erfolgten nicht-reaktiv von gesinterten keramischen ZnO:Al₂O₃-Targets mit einem Gewichtsprozent Al₂O₃, was etwa 0,8 Atomprozent Aluminium im Target entspricht.¹ Während generell bei allen ZnO:Al-Serien im Rahmen dieser Arbeit der Einfluss einer thermischen Nachbehandlung auf die physikalischen Eigenschaften des ZnO:Al einen zentralen Untersuchungsgegenstand darstellte, können zwei Serien hervorgehoben und grob anhand ihrer spezifischen Fragestellung und anhand der verwendeten Substrate, Deckschichten und Sputteranlagen sowie -parametern unterschieden werden (siehe Tab. 3.1).

Eine Untersuchung fokussierte auf die Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften bei sehr unterschiedlicher Temperatur hergestellter ZnO:Al-Schichten durch die in [5, 6, 132]

¹Sei x die Anzahl der Mole von Al₂O₃ pro Anzahl der Mole von ZnO im Target, so gilt bei einem Gewichtsprozent Al₂O₃

$$\frac{x \cdot M_{Al_2O_3}}{M_{ZnO} + x \cdot M_{Al_2O_3}} = 0,01, \quad (3.1)$$

wobei M für die Molmassen der indizierten Verbindungen steht. Mit dem Wert für x lassen sich die Atomprozent Aluminium ausdrücken mit $\frac{2 \cdot x}{2 + 5 \cdot x} = at.\%(Al)$. Unter der Annahme, dass sich in einem Kubikzentimeter ZnO etwa $8 \cdot 10^{22}$ Atome befinden, lässt sich so auf die räumliche Dichte der Aluminiumatome schließen.

entwickelte thermische Nachbehandlung. Diese ZnO:Al-Schichten zeigten somit sehr unterschiedliche physikalische Eigenschaften im Ausgangszustand. Neben der elektrischen und strukturellen Charakterisierung wurde auch eine detaillierte optische Charakterisierung und Analyse der ZnO:Al-Schichten durchgeführt. Die Schichten wurden hergestellt in einer Laborsputteranlage, welche an eine PECVD/PVD-Clusternanlage des Typs CS 400 PS von Von Ardenne Anlagentechnik (VAAT) angeschlossen ist. Hierbei wurden die Schichten mit RF-Anregung in einem Substrattemperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 500 °C mit verschiedenen Schichtdicken auf Corning-Eagle XG-Glas [133] abgeschieden² (Serie I). In einer weiteren Untersuchung wurden zunächst die Möglichkeiten und Grenzen der Übertragung des thermischen Nachbehandlungsprozesses zur Optimierung der elektrischen Eigenschaften auf die in einer industriellen Großflächensputteranlage mit hohen Depositionsraten abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten analysiert. Die Deposition erfolgte hierbei auf industriellem großflächigem Floatglas (Serie II).

Darüber hinaus wurde auf der Basis dieses Materials in einer weiteren Untersuchung gezeigt, dass durch mehrstufige thermische Nachbehandlungsschritte eine gezielte Beeinflussung insbesondere der elektrischen, aber auch der optischen Eigenschaften von ZnO:Al möglich ist.

²Teile dieser Untersuchung wurden im Rahmen einer inhaltlich auch von mir betreuten Bachelorarbeit durchgeführt [134] und in der hier vorgelegten Arbeit umfänglich erweitert.

Tabelle 3.1.: Mögliche Grobeinteilung der verschiedene Zinkoxide bzw. wesentlichen Zinkoxidserien, welche in dieser Arbeit untersucht wurden.

Zinkoxid-serien	Serie I	Serie II
Substrat	Corning Eagle XG	Eisenoxidarmes Floatglas mit Diffusionsbarriere (etwa 100 nm Siliziumoxinitrid)
Depositi-onsanlage	CS 400 PS (VAAT)	industrielle Sputteranlage
Target	gesintertes keramisches Planartarget, rund, Durchmesser 25,0 cm (1 wt.% Al_2O_3)	gesinterte keramische Rohrtargets (1 wt.% Al_2O_3)
Abschei-dung	quasistatisch (Rotation)	dynamisch
Plasma-anregung	RF	DC
Prozess-details	Substratgröße 10 cm·10 cm, RF Leistung 750 W, Sputterdruck $2,5 \cdot 10^{-3}$ mbar, Argonfluss 40 sccm, Target-Substrat-Abstand 124 mm	Depositionstemperatur $> 250^\circ\text{C}^a$
Schicht-dicken	von etwa 50 bis etwa 1000 nm	etwa 900 nm
Deck-schichten	a-Si:H(P)	a-Si:H(P)
Hinter-grund	Einfluss der thermischen Nachbehandlung auf die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten mit sehr unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften im Ausgangszustand	1) Übertragung der thermischen Nachbehandlung 2) Gezielte Beeinflussung der Eigenschaften durch mehrstufige thermische Nachbehandlungen
Ergebnisse in	Kapitel 4.1	Kapitel 4.2 und Kapitel 4.3

^a Der Industriepartner forderte Vertraulichkeit bzgl. weiterer Prozessdetails, weswegen hierauf nicht weiter eingegangen werden kann. Es kann aber festgehalten werden, dass es sich hierbei um ein ZnO:Al handelt, welches den vorläufigen Stand eines Optimierungsprozesses bzgl. der elektrischen und optischen Eigenschaften und insbesondere der Ätzbarkeit darstellte.

3.2. Deposition von Deckschichten

Um eine Wechselwirkung des ZnO:Al während des thermischen Nachbehandlungsschritts mit der Gasumgebung zu vermeiden, wurde das ZnO:Al mit schützenden Deckschichten versehen. In der Regel handelte es sich dabei um mit Phosphor dotiertes hydrogenisiertes amorphes Silizium (a-Si:H(P)), also n-leitendes a-Si:H, welches mit plasmaunterstützter chemischer Gasphasenabscheidung (PECVD)³ auf das ZnO deponiert wurde (Abb. 3.1). Die übliche Dicke der Deckschicht betrug hierbei 50 nm, es wurden aber auch deutlich dünnere Deckfilme untersucht, insbesondere für Untersuchungen der vergrabenen Grenzfläche mittels Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie. Die Prozessdetails einer Standard-Deposition einer Deckschicht sind in Tab. 3.2 gegeben. Bei Abweichungen hiervon wird explizit darauf hingewiesen. Dass zunächst und schwerpunktartig a-Si:H(P) als Deckschicht untersucht wurde, ist auch darin begründet, dass eine entsprechende Schicht auch in dem in Kapitel 2.3 beschriebenen Solarzellkonzept, welches einen Hintergrund der hier durchgeführten Arbeiten darstellt, auf das ZnO:Al deponiert wird. Es erfolgte ferner auch eine Untersuchung des spezifischen Einflusses verschiedener Deckschichten. So wurde auch undotiertes a-Si:H untersucht, des Weiteren auch mit einer Elektronenstrahlverdampfung deponiertes a-Si, welches nominell im Vergleich zum mit PECVD abgeschiedenen Silizium keinen Wasserstoff enthält.⁴ Ferner wurde auch Siliziumnitrid (Si_3N_4) als Deckschicht untersucht⁵ sowie allgemein unterschiedliche Dicken der Deckschichten.

Tabelle 3.2.: Parameter der Deposition einer Standard-Deckschicht a-Si:H(P)

Prozessdetails	„Standard“-Deckschicht
Depositionstemperatur	190 °C
Kammerdruck	0,5 mbar
Prozessgas	Silan (SiH_4), 10 sccm
Dotiergas	Monophosphan (PH_3), 1 % in H_2 , 2 sccm
Plasmaanregung	RF 60 Mhz (kapazitive Einkopplung)
Schichtdicke	50 nm

³Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

⁴Für Details zur Elektronenstrahlverdampfung von Silizium für Solarzellenanwendungen siehe [4].

⁵Die Si_3N_4 -Deckschichten wurden am Forschungszentrum Jülich (FZJ) ebenfalls mittels PECVD amorph abgeschieden.

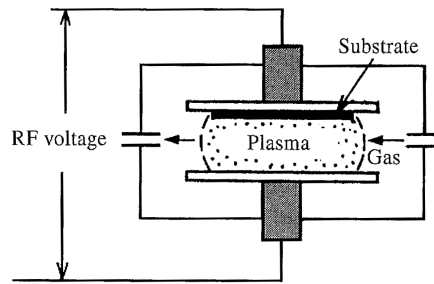


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung einer Reaktors zur PECVD aus [135], bei dem die Plasmaleistung kapazitiv eingekoppelt wird.

3.3. Thermische Nachbehandlung des ZnO:Al

Der Schwerpunkt der thermischen Nachbehandlungen, deren Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des ZnO:Al untersucht wurden, lag auf Heizprozessen, welche in einem Rohrofen, also einem Konvektionsofen, durchgeführt wurden und in der Regel mehrere Stunden in Anspruch nahmen. Darüber hinaus wurde auch der Einfluss von schnellen Heizprozessen mit höheren Temperaturen⁶ untersucht, wie sie insbesondere mit Strahlungsöfen möglich sind.

3.3.1. Heizen im Quarzglasrohr

Die regelmäßig bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben angewendeten Heizprozesse wurden in einem Quarzglasrohr durchgeführt, an welchem programmierbare Temperaturprofile automatisch durchgeföhren werden können. Der Ofen kann stabil Temperaturen zwischen 250 °C und 1100 °C anfahren, wobei die Temperaturstabilität der verschiedenen Substrate berücksichtigend in der Regel Temperaturen $T \leq 650$ °C als Plateautemperatur des Heizprozesses angewandt wurden. Der Ofen verfügt über eine automatische Soll/Ist-Kontrolle der Temperatur und steuert so die Heizleistung. Die Bestückung des Ofens mit den Proben erfolgte für gewöhnlich bei 250 °C, nachfolgend wurde die Plateautemperatur mittels einer konstanten Heizrate angefahren. Auch der Abkühlprozess wurde mit einer konstanten Abkühlrate durchlaufen und die Proben wurden bei 250 °C wieder entnommen. Der Ofen verfügt über keine aktive Kühlung und ist somit insbesondere bezüglich der Geschwindigkeit des Abkühlens beschränkt. Die Heiz- und Abkühlraten wurden in der Regel gleich und mit 1,5 K/min gewählt, da diese dann im ganzen Temperaturbereich durchgeführt werden konnten.⁷ Das Ofenrohr wurde permanent mit Stickstoff durchflutet, aber vor dem Heizprozess nicht evakuiert.

⁶oft **R**apid **T**hermal **A**nnealing RTA oder **R**apid **T**hermal **P**rocessing RTP

⁷Die hier beschriebenen Heizraten, Start- sowie End- und Plateautemperaturen spiegeln einen „Standardprozess“ wider. Bei Abweichungen von diesem Standard wird bei Betrachtung der entsprechenden Proben explizit darauf hingewiesen.

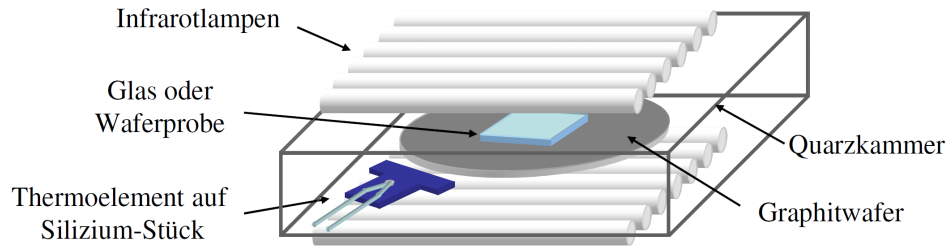


Abbildung 3.2.: Schematische Darstellung des RTP-Ofens aus [136].

3.3.2. Schnelle Heizprozesse in einem RTP-Ofen

Im RTP-Ofen werden die in einem Quarzglassträger befindlichen Proben durch Hochintensitäts-Halogenlampen von außen geheizt. Die Proben liegen auf einem Graphitwafer, welcher als Träger und Wärmespeichermedium für die Proben fungiert (Abb. 3.2). Die Temperatur wird über ein Thermoelement auf einem Si-Waferstück gemessen und dokumentiert. Die Halogenlampen haben eine Leistung von je 1,5 kW und ermöglichen durch ihre hohe Strahlungsleistung schnelle Heizraten von bis zu 50 K/s [136]. Während des Prozesses befindet sich die Kammer unter Normaldruck und wird mit Stickstoff durchflutet. Schnelle Heizprozesse dieser Art dienen in der Solarzellprozessierung der Defektheilung und somit einer Erhöhung der kristallinen und elektronischen Qualität des Halbleitermaterials. Hierbei werden oft Plateautemperaturen über dem Erweichungspunkt des Substrats für kurze Zeiten bis zu wenigen Minuten appliziert. Dadurch, dass der Transformationspunkt des Substrats nur für derart kurze Zeiten überschritten wird, kommt es zwar zu einer Deformation der Probe, aber nicht zu einem kompletten Verlust der Form. Beim Hochheizen wird dabei der Transformationspunkt des Substrats stets langsam durchschritten [130].

3.4. Plasmaunterstütztes Trockenätzen von Silizium

Um einen direkteren Zugriff auf insbesondere die optischen, aber auch um eine Kontrolle des Einflusses der Deckschicht auf die elektrischen und strukturellen Eigenschaften des ZnO:Al nach einer Deposition einer Silizium-Deckschicht zu ermöglichen, musste diese auch wieder entfernt werden können, ohne das ZnO:Al stark zu beschädigen. Hierbei erwiesen sich nasschemische Ätzprozesse mit Säuren als ungeeignet, weswegen an ausgesuchten Proben Trockenätzprozesse durchgeführt wurden.⁸ Hierbei kam ein isotroper Plasmaätzschritt⁹ [137–139] auf der Basis einer RF-Plasmaanregung des Ätzgases SF₆ bei Raumtemperatur zum Einsatz, welcher für eine hohe Ätzrate für Silizium von 3,2 µm/min vertikale Ät-

⁸In Zusammenarbeit mit dem Institut für Nanometeroptik und Technologie des Helmholtz-Zentrums Berlin.

⁹Beim Trockenätzen kann man je nach der Ursache der Entfernung des zu ätzenden Materials Plasmaätzen, Sputterätzen und Reaktives Ionenätzen unterscheiden. Während beim Plasmaätzen die Ätzwirkung in Näherung nur durch die hochreaktiven Radikale und somit ausschließlich chemisch erfolgt und beim Sputterätzen der Impulseintrag auf das Material Ursache der Ätzwirkung ist, stellt das reaktive Ionenätzen eine Art Mischform beider Ätzzvorgänge dar. Das Plasmaätzen ist durch seine Isotropie und das Nichtvorhandensein von Schäden durch das Auftreffen hochenergetischer Ionen am Substrat charakterisiert.

zung optimiert wurde [140]. Durchgeführt wurde der Ätzschritt mit dem Plasmaätzgerät PLASMALAB 80plus (ICP 65) der Firma Oxford Instruments. Um eine Entfernung der üblicherweise 50 nm dicken Silizium-Deckschichten zu gewährleisten, wurde in der Regel eine deutlich längere Ätzzeit von 45 s angewandt, als eigentlich für die Entfernung der Deckschicht notwendig sein sollte.¹⁰ Hierbei ist auch zu berücksichtigen, dass die Selektivität des Ätzschritts für Silizium deutlich höher als für Siliziumdioxid ist.

3.5. Elektrische Transportmessungen nach van der Pauw

Zur Bestimmung der elektrischen Kenngrößen, also des spezifischen Widerstands ρ , der Ladungsträgerkonzentration n und der Mobilität der Ladungsträger μ , der in dieser Arbeit untersuchten Proben wurden Leitfähigkeits- und Hall-Messungen bei Raumtemperatur nach der Methode von van der Pauw durchgeführt [141, 142]. Hierzu wurden die Proben zunächst möglichst quadratisch mit einer Kantenlänge von etwa (5 ± 1) mm zurechtgeschnitten. Der wesentliche Vorteil der speziellen Vier-Punkt-Messmethode nach van der Pauw besteht darin, dass Proben beliebiger Geometrie vermessen werden können, d.h., die Proben müssen nicht auf gleiche Geometrie zurechtgeschnitten werden, auch wenn die Auswertung dann etwas einfacher ist. Die Gültigkeit der Ergebnisse der Messungen ist von vier Bedingungen abhängig, die hinreichend erfüllt sein müssen:

1. Die Kontaktierung der Probe erfolgt am Rand.
2. Die Messkontakte sind klein gegenüber der Kantenlänge der Probe.
3. Die Probe weist eine homogene Schichtdicke auf.
4. Die Probe ist einfach zusammenhängend, weist also keine Löcher in der Schicht auf.

Bei den hier durchgeführten Messungen erfolgte die elektrische Kontaktierung mit metallischen Messspitzen, welche an den Ecken der Probe positioniert wurden.¹¹ Da die untersuchten Proben des Weiteren mittels Magnetronsputtern auf Glassubstraten hergestellt wurden und eine Schichtdicke von gewöhnlich ≥ 100 nm aufwiesen, können auch die benannten Bedingungen der Schichthomogenität und -geschlossenheit als hinreichend erfüllt betrachtet werden.

Die Messung der Probe erfolgt in zwei Schritten, zunächst wird die elektrische Leitfähigkeit der Probe bestimmt, in einem zweiten Schritt erfolgt dann die eigentliche Hall-Messung bei eingeschaltetem Magnetfeld¹² zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten und somit der

¹⁰Weitere Prozessdetails: Die Flussrate des SF_6 beträgt 60 sccm und die Leistung des induktiv eingekoppelten Plasmas 300 W.

¹¹Zumeist konnte auf die Benutzung von Silberleitlack verzichtet werden, weswegen die Kontaktierung als lediglich zwischen Messspitze und Probe und somit als vernachlässigbar klein betrachtet werden kann. Bei Benutzung von Silberleitlack ist die Fläche des Kontakts größer, hierbei aber ist in der Regel die Kontaktlänge nicht größer als 10 % der Kantenlänge der Probe. Bis zu einer Kontaktlänge von etwa 10 % bei in den Ecken der Probe positionierten Kontakten ist der Fehler der Messung vernachlässigbar [143].

¹²Es handelt sich hier um einen Elektromagneten mit etwa 0,64 T.

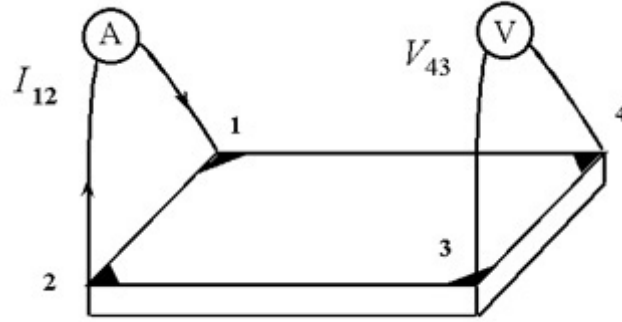


Abbildung 3.3.: Teilmessung zur Bestimmung des spezifischen Widerstands nach van der Pauw: Veranschaulichung der Messung des Widerstands $R_{12,43}$ [144].

Ladungsträgerkonzentration. Aus beiden Messungen kann dann auf die Mobilität der Ladungsträger geschlossen werden. Die Messung einer Probe erfolgt nur bei Vorliegen ohmscher Kontakte und dann zur Kontrolle bei mehreren Stromstärken zwischen etwa 1 und 20 mA. Die Durchführung der Messungen orientiert sich an den Empfehlungen des National Institute of Technology [144].

3.5.1. Bestimmung des spezifischen Widerstands

Zur Bestimmung des spezifischen Widerstands einer Probe wird zwischen zwei benachbarten Kontakten ein Strom angelegt und der Spannungsabfall zwischen den anderen beiden Kontakten gemessen (Abb. 3.3). Durch Umkehr der Stromrichtung und Wechsel der stromaufprägenden Kontakte können acht Einzelmessungen vorgenommen werden (Tab. 3.3). Aus diesen acht Einzelmessungen können zwei charakteristische Widerstände

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4} \quad (3.2)$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4} \quad (3.3)$$

errechnet werden.

Aus diesen beiden charakteristischen Widerständen lässt sich der spezifische Widerstand ρ der Probe mit der van-der-Pauw-Gleichung

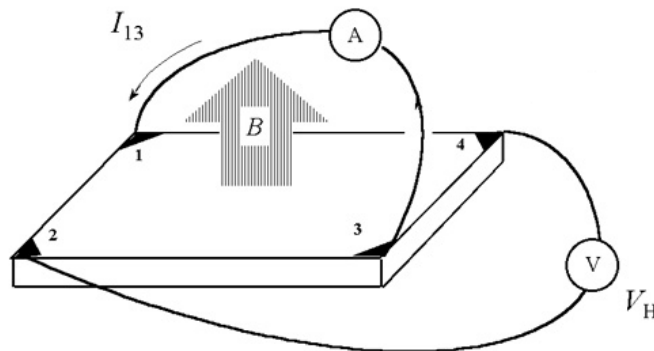
$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_A\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot d}{\rho} \cdot R_B\right) = 1 \quad (3.4)$$

berechnen, wobei d die Dicke der Probe bezeichnet. Im Allgemeinen ist diese Gleichung nur numerisch lösbar. Es gilt

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{\ln 2} \cdot \frac{R_A + R_B}{2} \cdot f\left(\frac{R_A}{R_B}\right). \quad (3.5)$$

Tabelle 3.3.: Acht Einzelmessungen zur Bestimmung der charakteristischen Widerstände.

Spannung	Stromrichtung	Quotient U/I
V_4-V_3	1 nach 2	$R_{12,43}$
V_3-V_4	2 nach 1	$R_{21,34}$
V_1-V_4	2 nach 3	$R_{23,14}$
V_4-V_1	3 nach 2	$R_{32,41}$
V_2-V_1	3 nach 4	$R_{34,21}$
V_1-V_2	4 nach 3	$R_{43,12}$
V_3-V_2	4 nach 1	$R_{41,32}$
V_2-V_3	1 nach 4	$R_{14,23}$

**Abbildung 3.4.:** Teilmessung zur Bestimmung der Hallspannung nach van der Pauw: Veranschaulichung der Messung zur Bestimmung von U_2 [144].

Hierbei wird f oft als Korrekturfunktion¹³ bezeichnet. Für den Spezialfall einer quadratischen Probe ist $R_A = R_B$ und somit $f = 1$. Bei kleinen Abweichungen von $R_A = R_B$ ist die Änderung des Werts von f aber gering [143].

3.5.2. Bestimmung des Hall-Koeffizienten

Bei der Hall-Messung wird an zwei nicht benachbarten Kontakten ein Strom angelegt und die an den anderen Kontakten abfallende Hall-Spannung bei eingeschaltetem Magnetfeld gemessen (Abb. 3.4). Durch Umkehr der Magnetfeldrichtung sowie Wechsel der Kontakte und Vorzeichen des Spannungsabgriffs können erneut acht Einzelmessungen durchgeführt werden (Tab. 3.4).

¹³ f ist eine Funktion von $\frac{R_A}{R_B}$, für welche die transzendente Gleichung $\cosh\left(\frac{(R_A/R_B)-1}{(R_A/R_B)+1}\right) \frac{\ln 2}{f} = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right)$ gilt.

Tabelle 3.4.: Bezeichnungen der Einzelmessungen zur Bestimmung der Hall-Spannung.

Magnetfeldrichtung	Stromrichtung	Spannungsabnahme	Hallspannung
↑	1 nach 3	V_2-V_4	U_1
↑	3 nach 1	V_4-V_2	U_2
↑	2 nach 4	V_3-V_1	U_3
↑	4 nach 2	V_1-V_3	U_4
↓	1 nach 3	V_2-V_4	U_5
↓	3 nach 1	V_4-V_2	U_6
↓	2 nach 4	V_3-V_1	U_7
↓	4 nach 2	V_1-V_3	U_8

Aus diesen acht Hall-Spannungen werden zunächst zwei Hall-Koeffizienten gebildet

$$R_{\text{HC}} = \frac{U_1 - U_5 + U_2 - U_6}{4} \cdot \frac{d}{B \cdot I}, \quad (3.6)$$

$$R_{\text{HD}} = \frac{U_3 - U_7 + U_4 - U_8}{4} \cdot \frac{d}{B \cdot I}, \quad (3.7)$$

wobei d die Dicke der Schicht, B die magnetische Flussdichte und I die Stromstärke bezeichnet. Vernachlässigt man Fehler der magnetischen Flussdichte und der Stromstärke,¹⁴ so erhält man den statistischen Fehler dieser Koeffizienten aus der Betrachtung der Mittelwertabweichungen der Einzelmessungen mit [83, 145]

$$\Delta R_{\text{HC}} = \left| \frac{d}{4B \cdot I} \cdot \sqrt{\Delta U_1^2 + \Delta U_5^2 + \Delta U_2^2 + \Delta U_6^2} \right|, \quad (3.8)$$

$$\Delta R_{\text{HD}} = \left| \frac{d}{4B \cdot I} \cdot \sqrt{\Delta U_3^2 + \Delta U_7^2 + \Delta U_4^2 + \Delta U_8^2} \right|. \quad (3.9)$$

Der Hall-Koeffizient ist nun das gewichtete Mittel beider Koeffizienten

$$R_{\text{H}} = \left(\frac{R_{\text{HC}}}{\Delta R_{\text{HC}}^2} + \frac{R_{\text{HD}}}{\Delta R_{\text{HD}}^2} \right) \cdot \Delta R_{\text{H}}^2, \quad (3.10)$$

wobei der Fehler des Hall-Koeffizienten gegeben ist durch

$$\Delta R_{\text{H}}^2 = \left(\frac{1}{\Delta R_{\text{HC}}^2} + \frac{1}{\Delta R_{\text{HD}}^2} \right)^{-1}. \quad (3.11)$$

¹⁴Eine Vernachlässigung dieser Art ist zumeist berechtigt, da die relativen Fehler der magnetischen Flussdichte und der Stromstärke deutlich geringer sind als die Mittelwertabweichungen der Hall-Spannungen.

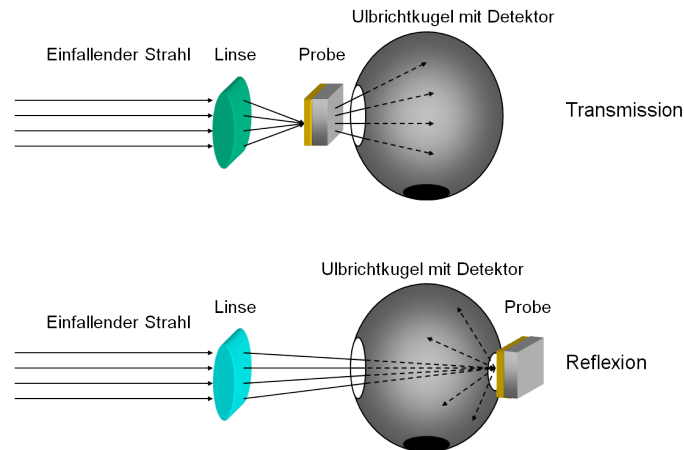


Abbildung 3.5.: Schematische Darstellung des Photospektrometers aus [132]: Bei der Transmissionsmessung befindet sich die Probe direkt vor der Ulbrichtkugel und die Ulbrichtkugel ist rückseitig mit einem Spektralstandard abgeschlossen. Bei der Reflexionsmessung schließt die Probe die Ulbrichtkugel rückseitig ab. Die Fokussierung durch die Linse ist deutlich zu stark dargestellt – es findet ein nahezu senkrechter Einfall auf die Probe statt.

3.6. Optische Transmissions- und Reflexionsmessungen

Die optische Charakterisierung wurde mit einem Photospektrometer des Typs Lambda 19 der Firma Perkin Ellmer durchgeführt. Hierzu wurden Transmissions- und Reflexionsmessungen bei konstantem senkrechtem Einfall der Strahlung auf die Probe gemessen. Die die Probe transmittierende oder reflektierte Strahlung wird in einer Ulbrichtkugel gestreut, wo die Detektion der räumlich integrierten Intensität erfolgt (Abb. 3.5). Insgesamt wurden in zwei separaten Messungen die Transmission und die Reflexion der Proben in einem Spektralbereich von ultravioletter Strahlung bei 250 nm bis zur Strahlung des nahen Infrarotbereichs bei 2500 nm mit einer Auflösung von 1 nm vermessen. Das Photospektrometer benutzt hierzu als Lichtquellen eine Deuteriumlampe für den ultravioletten und eine Wolframlampe für den sichtbaren und den nahen infraroten Bereich. Die Strahlung wird über Gitter monochromatisiert und über einen Photomultiplier im Bereich von 250-870 nm und über einen Bleisulfiddetektor im Bereich von 870-2500 nm detektiert [146]. Am Punkt des Detektorwechsels kommt es in den Spektren mitunter zu Unstetigkeitsstellen, die Intensitätssprünge sind aber in der Regel klein und haben keinen signifikanten Einfluss auf die Analyse der optischen Eigenschaften der Schichten. Die Quantifizierung der Transmissions- und Reflexionsspektren im Sinne einer prozentualen Angabe der Transmission oder Reflexion erfolgt jeweils durch Abgleich mit einer Kalibrierungsmessung, welche 100 % darstellt. Hierbei befindet sich keine Probe im Strahlengang und die Ulbrichtkugel ist bei der Reflexionsmessung geschlossen.

Eine Abschätzung über die optische Güte einer ZnO:Al-Schicht für photovoltaische Anwendungen kann anhand der gemessenen Größen durch eine Faltung mit dem Sonnenspektrum erfolgen. Bezeichnet $T(\lambda)$ den Messwert der wellenlängenabhängigen Transmission und $AM1.5(\lambda)$ den Photonenfluss des Sonnenspektrums „Air Mass (AM) 1.5“, so erhält

man mit

$$T_{\text{Sonne}} = \frac{\int_a^b T(\lambda) \cdot AM1.5(\lambda)}{\int_a^b AM1.5(\lambda)} \quad (3.12)$$

einen Wert für die anteilige Transmission des Sonnenspektrums im Wellenlängenbereich zwischen a und b bezogen auf den gesamten Photonenfluss. Entsprechendes kann natürlich auch für die Reflexion oder die Absorption formuliert werden. Die obere Grenze des Integrationsintervalls b ist bei photovoltaischen Anwendungen durch die der Bandlücke des Absorbers entsprechenden Wellenlänge gegeben, also bei polykristallinem Silizium bei etwa 1100 nm.

Die Anpassung des in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Modells für den Schichtstapel an die gemessenen optischen Spektren erfolgt mit dem Simulationsprogramm RIG-VM, welches am Fraunhofer IST¹⁵ entwickelt wurde [96]. Dabei werden die Transmission und Reflexion des Mehrschichtsystems anhand gegebener oder separat bestimmbarer Größen, wie z.B. der Substratdicke und der optischen Eigenschaften des Substrats sowie anhand variierbarer Parameter, die insbesondere die optisch relevanten physikalischen Eigenschaften des ZnO:Al modellieren berechnet. Durch Variation der Parameter wird das errechnete Spektrum iterativ an die Messdaten angenähert.¹⁶ Jeder Parameter kann hierbei der Variation zugänglich oder als fest gesetzt werden. Die mittlere quadratische Abweichung zwischen den errechneten und den gemessenen Daten der Transmissions- und Reflexionsmessung wird bei jedem Iterationsschritt berechnet und fungiert als Maß für die Güte der Anpassung. Die Iterationsprozedur kann wahlweise mit einem Levenberg-Marquardt- oder einem Simplex-Algorithmus durchgeführt werden. In der Regel wurde in dieser Arbeit die Iteration nach einem Simplex-Algorithmus durchgeführt [147].

3.7. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme wurden mit einem X'Pert Pro Mehrzweckdiffraktometer der Firma PANalytical aufgenommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich Bragg-Brentano-Diffraktogramme [62] mit einem Theta-Theta-Goniometer-Aufbau aufgenommen (Abb. 3.6), bei dem sich Röntgenquelle und -detektor auf einem Halbkreisbogen um die stationäre Probe herum bewegen. Als Röntgenquelle wurde eine Kupferquelle benutzt und auf die K_α -Strahlung mittels selektiver Metallfilter (Nickel) monochromatisiert. Die Detektion der Röntgenstrahlen erfolgte durch einen speziellen Silizium-Pixel-Detektor („PIXcel“). Zur Analyse des ZnO:Al wurde ein Winkelbereich von $25^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ mit einer Schrittweite von $0,013^\circ$ vermessen. Die Messungen wurden stets mit denselben Blenden an der Röntgen-

¹⁵Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik

¹⁶Eine sinnvolle Wahl der Werte der Startparameter ist von entscheidender Bedeutung für die Gültigkeit der am Ende der Iteration erhaltenen Ergebniswerte, welche erneut auf ihre Sinnhaftigkeit zu prüfen sind. Iterationsprozesse auf Basis eines vielparametrischen Modells erlauben oft gute Anpassungen mit unterschiedlichen Parametersätzen.



Abbildung 3.6.: Es wurden Bragg-Brentano-Aufnahmen in einem Theta-Theta-Goniometer durchgeführt. Schematische Darstellung aus [62]. Röntgendetektor und Röntgenröhre schließen stets den gleichen Winkel zur Probe ein.

quelle und vor dem Detektor durchgeführt.¹⁷ Die Aufnahmedauer pro Winkelschritt wurde bei den Proben in der Regel gleich gewählt. Nur wenn die Zählstatistik insbesondere bei dünnen Proben zu gering war, wurde die Aufnahmedauer entsprechend erhöht.

3.8. Mikroskopische Analysemethoden

Als ergänzende mikroskopische Messmethoden insbesondere zur Analyse der Oberfläche des ZnO:Al wurden an ausgesuchten Proben Rasterelektronenmikroskopie- und Rasterkraftmikroskopieaufnahmen durchgeführt. Auf eine Darstellung der physikalischen Grundlagen dieser Methoden wurde in Kapitel 2 verzichtet, da diese Methoden keinen Untersuchungsschwerpunkt in der vorliegenden Arbeit darstellen. Einführungen zur Rasterelektronenmikroskopie geben [148, 149], Überblicke zur Rasterkraftmikroskopie beispielsweise [150, 151]. Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen wurden mit einem Mikroskop des Typs S-4100 der Firma Hitachi aufgenommen. Als Elektronenquelle dient eine Feldemissionskathode und die Beschleunigungsspannung ist zwischen 0,5 und 30 kV einstellbar. Grundsätzlich erlaubt das Mikroskop somit Vergrößerungen zwischen 20 und 300000 [152]. Für die Rasterkraftmikroskopieaufnahmen, welche insbesondere nach Ätzprozessen an ZnO:Al durchgeführt wurden, um ein Abbild der Oberflächentopografie zu erhalten, wurde ein Rasterkraftmikroskop des Typs Level AFM der Firma Anfattec im Nicht-Kontakt-Modus benutzt.

3.9. Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie bei BESSY II

Die Untersuchungen der Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES¹⁸) wurden am Elektronenspeicherring BESSY II in Berlin,¹⁹ einer Synchrotronstrahlungsquelle der 3. Generation mit einer Elektronenenergie von 1,7 GeV durchgeführt [106, 153]. Etwa alle acht Stunden erfolgt eine Injektion in den Elektronenspeicherring. Unmittelbar nach einer Injektion beträgt der Elektronenstrom im Ring knapp 300 mA und fällt dann im Zeitraum bis zur nächsten Injektion auf etwa 160 mA ab.

¹⁷Im Strahlengang an der Röntgenquelle: Divergenzspalt 0,38 mm, Sollersschlitz 0,04°, Blende 1/4°, Aperturbende 5 mm; vor dem Detektor: Sollersschlitz 0,04°, Nickelfilter.

¹⁸Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy

¹⁹BESSY II ist Teil des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie.

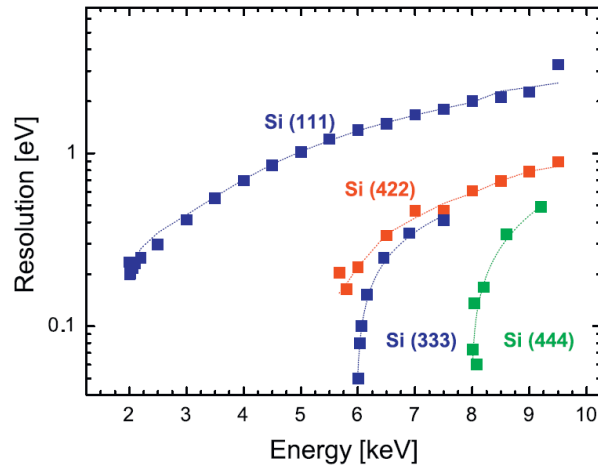


Abbildung 3.7.: Energetische Auflösung des Doppelkristallmonochromators in Abhängigkeit der Energie und des benutzten Kristallpaares aus [103].

Die Messungen erfolgten an der sog. KMC²⁰-1 Beamline, welche an einem Ablenkmagneten positioniert ist [154]. Die Beamline verfügt über einen Doppelkristallmonochromator-Aufbau, welcher mit verschiedenen Kristallpaaren bestückt werden kann [103, 154, 155]. Hierbei dient der jeweils erste Kristall der eigentlichen energetischen Selektion der Röntgenstrahlung mittels Bragg-Reflexion und der zweite Kristall der Strahlparallelisierung und Reduktion der Streustrahlung. Die Beamline kann mit den verfügbaren Kristallmonochromatoren in einem Energiebereich zwischen etwa 2 keV bis 12 keV monochromatische Strahlung zur Verfügung stellen. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen kam ausschließlich das Si(111)-Kristallpaar zum Einsatz. In einem Energiebereich zwischen 2010 und 5000 eV wurde hierfür ausschließlich die erste Ordnung der Bragg-Reflexion durch Variation des Bragg-Winkels benutzt. In diesem Energiebereich wurden generell höhere Strahlungsintensitäten für höhere Energien beobachtet.²¹ Für Energien über 5 keV wurden oft auch höhere Ordnungen der Bragg-Reflexion, so z.B. für 6030 eV die dritte Ordnung von 2010 eV [Si(333)] sowie für 8040 eV die vierte Ordnung von 2010 eV [Si(444)], benutzt. Hierbei ist zu beachten, dass die energetische Auflösung der Beamline sowohl von dem benutzten Kristallpaar, als auch von der Energie und Ordnung der Reflexion abhängt (Abb. 3.7).

Hohe energetische Auflösungen mit dem Si(111)-Kristallpaar erreicht man insbesondere bei Energien um 2 keV sowie in dritter und vierter Ordnung bei etwa 6 keV und 8 keV. Verglichen mit der ersten Ordnung der Reflexion weisen höhere Ordnungen geringere Intensitäten auf. So kann bei einer Energie von 6 keV in dritter Ordnung bei optimaler Einstellung der Beamline höchstens noch etwa ein Drittel und bei 8 keV in vierter Ordnung nur noch weniger als 10 % der Intensität der ersten Ordnung bei 2 keV erzielt werden (Abb. 3.8). Darüber hinaus reagiert die Intensität in höheren Ordnungen generell empfindlich auf die Feineinstellung der Kristalle. Es muss also bei höheren Energien ein Kompromiss zwischen hohen Intensitäten einerseits und einer hohen energetischen Auflösung andererseits gefun-

²⁰Kristallmonochromator.

²¹siehe auch Abbildung 4 in [154]

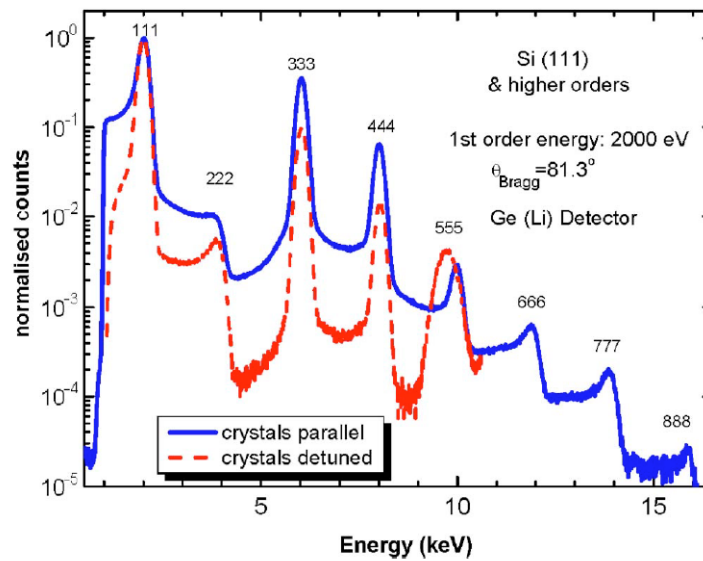


Abbildung 3.8.: Auf die Zählereignisse bei 2 keV in erster Ordnung normierte Zählereignisse für höhere Ordnungen des Si(111)-Kristallpaares über der Energie aus [154]. Blau gezeigt sind die Werte für eine Parallelausrichtung der beiden Kristalle zueinander, rot hingegen die Werte bei „Fehljustage“ der Kristalle.

den und im Einzelfall entschieden werden, welche Randbedingung für die konkrete Messung bedeutender ist.

Abhängig von dieser Beurteilung sind entweder Messungen in erster Ordnung mit hohen Intensitäten und schlechterer energetischer Auflösung oder Messungen in höherer Ordnung mit geringerer Intensität aber besserer energetischer Auflösung möglich. Aufschluss über die Intensität der Röntgenstrahlung gibt eine mit Inertgas gefüllte Kammer am Ende der Beamline („Ionisationskammer“).

Die Messungen wurden mit der sog. HIKE²²-Anlage (Abb. 3.9) durchgeführt [103, 155]. Kernbestandteil der Anlage ist eine UHV-Kammer, in welche die Strahlung der Beamline eingeführt wird und in der sich die zu untersuchende Probe befindet. Die von der Probe emittierten Elektronen werden in einem hemisphärischen Elektronenanalysator in Bezug auf ihre kinetische Energie analysiert und nachfolgend detektiert. Der Druck in der Hauptkammer ist für gewöhnlich kleiner als $2 \cdot 10^{-8}$ mbar, kann aber durch Ausheizen des Vakuumsystems bei Bedarf weiter reduziert werden. Der Probeneinbau in die Hauptkammer erfolgt über ein Vakuumtransfersystem, welches über eine Zwischenkammer die Hauptkammer mit einer Probenbestückungskammer verbindet. Letztere kann geöffnet und mit maximal sechs Proben versehen werden. Bevor der Transfer in die Hauptkammer erfolgt, wird die Probenbestückungskammer auf etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mbar heruntergepumpt.

Die Positionierung der Probe in der Hauptkammer erfolgt über einen Manipulator, welcher durch ein LabView-Programm ansteuerbar ist. Hierbei können sowohl alle drei Raumrichtungen als auch der Winkel zwischen der durch die Probe vorgegebenen Ebene und dem Röntgenstrahl variiert werden (Abb. 3.10). Die Probe wird für gewöhnlich so positioniert, dass die Röntgenstrahlung in einem sehr flachen Winkel (etwa 5°) in die Probenoberfläche

²²High Kinetic Energy Electron Spectroscopy

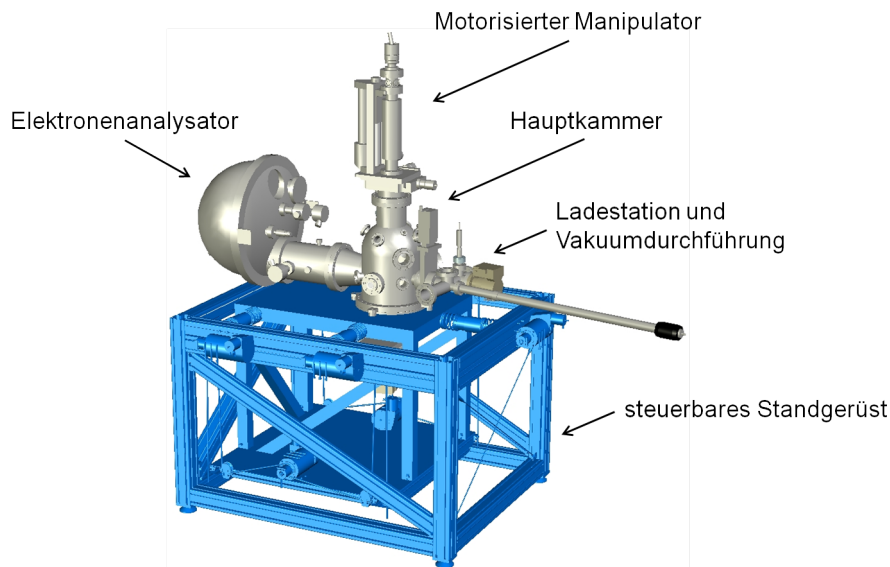


Abbildung 3.9.: Darstellung der HIKE-Anlage nach [156]: Die Hauptkammer wird durch eine Vakuumdurchführung aus der Ladestation mit Proben bestückt. Die Position der Probe in der Hauptkammer ist über mehrere Motoren steuerbar. An die Hauptkammer angeschlossen ist der Elektronenanalysator. Die gesamte Kammer befindet sich auf einem steuerbaren Standgerüst.

eindringt, da so die Absorption der Röntgenstrahlung in dem Bereich der Probe maximiert wird, aus dem auch eine Emission von Photoelektronen erwartet werden kann.²³ Weiterhin bietet die HIKE-Anlage die Möglichkeit, Proben im Vakuum der Hauptkammer bis etwa 1000 °C zu heizen und diese in situ zu untersuchen. Diese Möglichkeit erwies sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Si/ZnO-Schichtstapeln als wichtig, da so der Zustand vor und nach einem Heizschritt unmittelbar untersucht werden konnte und im Vakuum der Hauptkammer die Oberflächenoxidation des Siliziums nicht zunahm (siehe Kapitel 5.1).

Als Elektronenanalysator kam ein hemisphärischer Scienta R4000-Analysator der Firma VG Scienta zum Einsatz, welcher für die Analyse von Elektronen mit kinetischen Energien bis 10 keV ausgelegt ist.²⁴ Die eigentliche Detektion der Elektronen erfolgt mit einer Mikrokanalplatte²⁵ mit nachfolgender CCD-Kamera [103].

Die photoemittierten Elektronen, welche mit einem Winkel kleiner dem maximalen Einfallswinkel der Elektronenlinse des Elektronenanalysators die Eintrittslinse erreichen (hier 16° [158]), können grundsätzlich im Analysator untersucht werden. Grundprinzip hemisphärischer Elektronenanalysatoren ist, dass nur Elektronen mit einer bestimmten Energie, der sog. Passenergie E_{Pass} , den Analysator passieren. In der Regel müssen die Elektronen also vor dem Eintritt in den eigentlichen Analysator in der Elektronenlinse retardiert wer-

²³Da die charakteristische Längenskala der Emission von Photoelektronen, also die Inelastische Mittlere Freie Weglänge von Elektronen (siehe Abschnitt 2.2.3), im Festkörper in der Regel Größenordnungen unterhalb der charakteristischen Dämpfungslänge der Röntgenstrahlung gleicher Energie im Festkörper liegt, kann eine Maximierung des Messsignals am Elektronenanalysator über eine Maximierung der Absorption der Röntgenstrahlung durch einen effektiv längeren Weg in der zu untersuchenden Schicht erreicht werden.

²⁴Modellbezeichnung R4000 Linse 1 (10 keV).

²⁵Micro-Channel Plate MCP

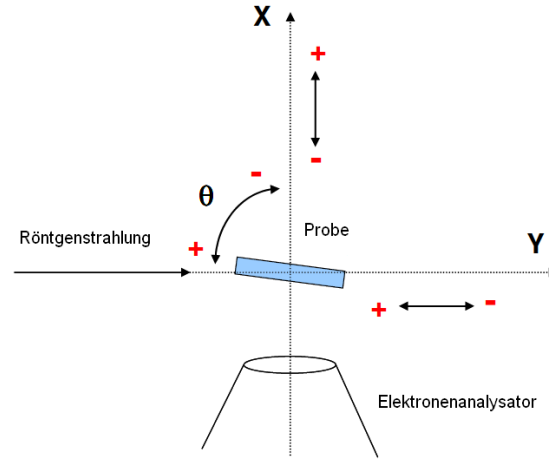


Abbildung 3.10.: Positionierung der Probe in der HIKE-Hauptkammer nach [157]: Die Position der Probe kann sowohl entlang der räumlichen Achsen als auch anhand des Winkels zwischen Probe und Röntgenstrahl variiert werden. Die z-Achse ist senkrecht zur Ebene der Zeichnung. Teile der von der Probe emittierten Elektronen passieren den Eingangsschlitz des Elektronenanalysators.

den. Durch Variation der Retardierung kann so schrittweise die Anzahl der Elektronen in Energieintervallen ihrer kinetischen Ausgangsenergie bestimmt werden. Die Retardierung ist von zentraler Bedeutung für die absolute energetische Auflösung des Analysators. Es gilt nach [106]

$$\Delta E = E_{\text{Pass}} \cdot \left(\frac{s}{r_0} + \frac{\alpha_m^2}{4} \right), \quad (3.13)$$

wobei s die Breite des Eintrittsspalts in den eigentlichen Analysator, r_0 den Sollbahnradius der Halbkugel und α_m den maximalen Eintrittswinkel in den eigentlichen Analysator, also hinter der Elektronenlinse, bezeichnet. Letzterer ist wiederum von der Breite des Eintrittsspalts in den Analysator abhängig. Der hier benutzte Analysator hat einen Sollbahnradius r_0 von 200 mm, die Passenergie kann zwischen 5 und 500 eV variiert und verschiedene Eintrittsspaltbreiten zwischen 0,1 und 4,0 mm können eingestellt werden [158]. Da aber auch die Transmission am Analysator mit kleinerer Passenergie abnimmt, muss stets ein Kompromiss zwischen Zählrate und somit Messzeit und energetischer Auflösung gefunden werden. Bei den hier durchgeführten Messungen wurde in der Regel eine Passenergie von 200 eV und ein gekrümmter Spalt²⁶ mit einer Spaltbreite von 0,5 mm gewählt, womit die energetische Auflösung des Elektronenanalysators bei etwa 0,25 eV liegt.²⁷

Im Rahmen einer technischen Nachrüstung wurde an der HIKE-Anlage im Jahr 2010 auch eine Röntgenstrahlungskapillare eingebaut, welche bei Benutzung einen höheren Röntgenstrahlungsfluss auf die Probe und somit höhere Zählraten am Detektor ermöglicht. Der Einfluss der Kapillare auf die energetische Auflösung wurde aber noch nicht detailliert untersucht und veröffentlicht. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurden zur

²⁶Aufgrund der sphärischen Symmetrie des Detektors würde ein gerader Schlitz zu einer Krümmung des Detektorbildes führen. Dieser Effekt wird durch einen entsprechend gekrümmten Schlitz ausgeglichen.

²⁷Der Winkelterm in Gl. (3.13) kann bei dem hier benutzten Elektronenanalysator aufgrund des sehr kleinen Winkels vernachlässigt werden [158, 159].

Bestimmung der resultierenden energieabhängigen energetischen Gesamtauflösung stets Messungen der Gold-4f-Kernniveaus gemacht, mit deren Hilfe dann die Auswertung der Probenspektren erfolgte.

Bei der Messung der Probenspektren wurden stets der Strom der Ionisationskammer an der Beamline sowie der Strom des Elektronenspeicherrings und der Probenstrom notiert, damit eine Möglichkeit gegeben ist, die Messsignale auf die Intensität der Strahlung an der Beamline und die Messzeit zu quantifizieren. Die eigentliche Untersuchung der Proben bestand in der Aufnahme von „Energieverteilungskurven“ der Photoelektronen für mehrere Teilbereiche der kinetischen Energie bei verschiedenen Anregungsenergien.

4. Volumeneigenschaften unter einer Deckschicht thermisch nachbehandelter ZnO:Al-Schichten

Der zentrale Aspekt dieses Kapitels ist die Darstellung von Ergebnissen thermischer Nachbehandlungen, welche zur Verbesserung und Variation der elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al durchgeführt wurden. Das erste Unterkapitel zeigt eine Untersuchung insbesondere der elektrischen und optischen Veränderungen, welche in ZnO:Al mit verschiedenen Eigenschaften im Ausgangszustand durch einen Heizschritt unter einer Siliziumdeckschicht hervorgerufen werden, und analysiert die physikalischen Ursachen dieser Veränderungen. Das zweite Unterkapitel zeigt die Übertragbarkeit der thermischen Nachbehandlung zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von auf Floatglas industriell großflächig abgeschiedenem ZnO:Al. Das dritte Unterkapitel zeigt, wie die elektrischen und optischen Eigenschaften durch einen zweistufigen Heizprozess gezielt variiert und verbessert werden können. Ergänzende Untersuchungen, welche jeweils auf einen speziellen Aspekt der thermischen Nachbehandlung von ZnO:Al und die damit verbundene Verbesserung der elektrischen Eigenschaften fokussieren, sind in Kapitel A.1 dargestellt.

4.1. Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften bei verschiedener Temperatur hergestellter ZnO:Al-Schichten

Inhalt dieses Unterkapitels sind die Darstellung und Analyse des Einflusses der thermischen Nachbehandlung auf die elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften von ZnO:Al-Schichten, die sich wesentlich in ihren Ausgangszuständen unterscheiden (Serie I aus Tab. 3.1). Zu diesem Zweck werden Schichtdickenserien, welche bei drei exemplarischen, sehr unterschiedlichen Substrattemperaturen, also bei Raumtemperatur, bei 175 °C sowie 500 °C hergestellt wurden, detailliert untersucht.¹

Hierbei stellt die 175 °C-Serie die Serie mit den im betrachteten Depositionstemperaturbereich besten elektrischen Eigenschaften im Ausgangszustand dar. Grundsätzlich wurde der Depositionstemperaturbereich zwischen 175 °C und 540 °C stichprobenartig untersucht und für eine detaillierte Untersuchung die Depositionstemperatur für eine Schichtdickenserie gewählt, die bei Schichtdicken um 1000 nm die besten elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schicht zur Folge hatte. Die Raumtemperaturserie ist aufgrund der fehlenden Heizung des Substrats auch technologisch sehr interessant. Eine Substrattemperatur von

¹Bei den Temperaturangaben handelt es sich um die Substrattemperaturen zu Beginn der Deposition.

500 °C stellt eine im Kontext der Deposition von ZnO:Al sehr hohe Depositionstemperatur dar (vgl. z.B. [55, 56, 58]).

Die Untersuchung der ZnO:Al-Schichten erfolgt im Ausgangszustand und nach der thermischen Behandlung. Eine optische Charakterisierung der ZnO:Al-Schichten, welche einen direkten Vergleich zum Ausgangszustand erlaubt, ist erst nach dem in Kapitel 3.4 beschriebenen trockenchemischen Ätzschritt zur Entfernung der Deckschicht möglich, eine zuverlässige elektrische Charakterisierung hingegen sowohl vor als auch nach dem Ätzschritt. Details zum Einfluss der Deckschicht werden in Kapitel A.2 diskutiert.

4.1.1. Charakterisierung der verschiedenen ZnO:Al-Schichten im Ausgangszustand

Die elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Filme im Ausgangszustand, also nach der Deposition ohne weitere Behandlung, sind in Abb. 4.1 veranschaulicht. Die Schichtdickenserien, welche bei Raumtemperatur („RT-Serie“) und 175 °C („175 °C-Serie“) deponiert wurden, zeigen eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration mit steigender Schichtdicke, wobei die Schichten der RT-Serie Ladungsträgerkonzentrationen von etwa $2,5\text{--}3,5\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ und die der 175 °C-Serie Ladungsträgerkonzentrationen zwischen etwa $3,5\text{--}5,0\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ aufweisen. Die Schichten, welche bei einer Depositionstemperatur von 500 °C hergestellt wurden („500 °C-Serie“), weisen generell eine geringere Ladungsträgerkonzentration im Bereich $2,0\text{--}2,5\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ohne ausgeprägte Schichtdickenabhängigkeit auf. Da unterschiedliche Substrattemperaturen zumindest im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und etwa 250 °C nach [43] nicht zu sich signifikant unterscheidenden Elementkonzentrationen des Aluminiums im ZnO:Al-Film bei Magnetronspuiten von keramischen Targets führen, ist die unterschiedliche Ladungsträgerkonzentration der RT- und der 175 °C-Serie sehr wahrscheinlich auf eine unterschiedliche Aktivierung der Al-Dotanden zurückzuführen. Die Mobilität der Ladungsträger für den elektrischen Transport in den Schichten nimmt mit der Schichtdicke bei der RT-Serie und der 175 °C-Serie zu. Bei einer Schichtdicke von etwa 1000 nm weist die bei 175 °C hergestellte Schicht eine Mobilität von etwa $35\text{ cm}^2/\text{Vs}$ und bei etwa 900 nm die bei RT hergestellte Schicht eine Mobilität von etwa $23\text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf. Die Schichten der 500 °C-Serie zeigen geringere Mobilitäten, welche bis zu einer Schichtdicke von etwa 550 nm um $10\text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu streuen scheinen. Eine Zunahme der Mobilität ist hier erst für die beiden Schichten der größten Schichtdicke feststellbar und erreicht bei knapp 1200 nm Schichtdicke einen Wert von etwa $19\text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Insgesamt variiert der spezifische Widerstand der hergestellten Schichten somit in einem weiten Bereich zwischen etwa 3 und $35\cdot 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$.²

Der Vergleich der elektrischen Eigenschaften der 175 °C-Serie mit in [56] ebenfalls in diesem Substrattemperaturbereich abgeschiedenen ZnO:Al-Schichten mittels RF-Magnetronspuiten von keramischen Targets mit einem Gewichtsprozent Al_2O_3 dokumentiert eine etwas höhere Ladungsträgerkonzentration der hier untersuchten Filme bei vergleichbaren Werten für die Mobilität der Ladungsträger. In [56] wurden allerdings im Vergleich zu dieser

²Vernachlässigt man die Probe der 500 °C-Serie bei etwa 550 nm, welche evtl. als der Systematik der Serie widersprechender „Ausreißer“ zu deuten ist, so liegen die höchsten spezifischen Widerstände der hergestellten Schichten bei etwa $25\cdot 10^{-4}\text{ }\Omega\text{cm}$.

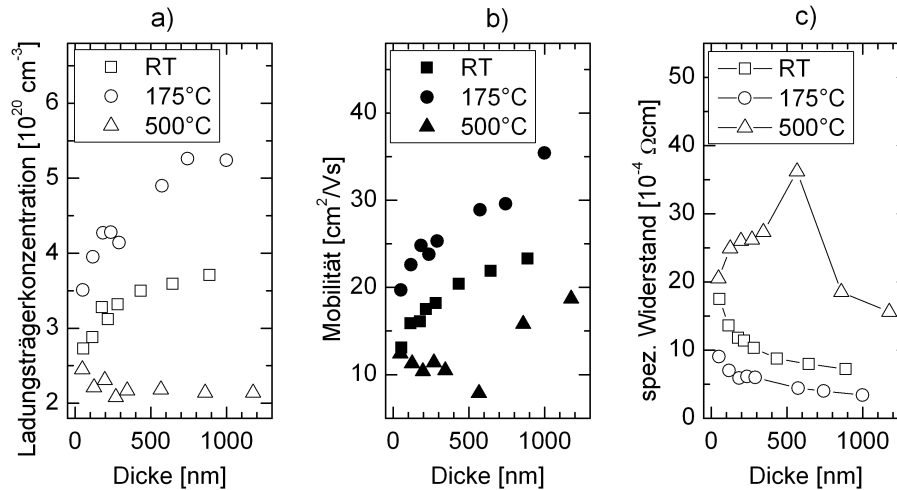


Abbildung 4.1.: Elektrische Eigenschaften bei verschiedener Temperatur RF-gesputterter ZnO:Al-Filme im Ausgangszustand: Es handelt sich um Serien bei Raumtemperatur, 175 °C sowie 500 °C als Depositionstemperaturen im Schichtdickenbereich zwischen etwa 50 und etwa 1000 nm. Die Ladungsträgerkonzentration ist in a), die Mobilität der Ladungsträger in b) und der spezifische Widerstand in c) jeweils über der Schichtdicke aufgetragen.

Untersuchung beste elektrische Eigenschaften mit etwa $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei knapp $6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ für Substrattemperaturen von 300 °C erzielt.

Die optischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten im Ausgangszustand und die Veränderung in Abhängigkeit von der Schichtdicke und der Depositionstemperatur sind anhand exemplarischer Transmissions- und Reflexionsspektren in Abb. 4.2 veranschaulicht. Teilabbildung a) zeigt drei Filme unterschiedlicher Schichtdicke der 175 °C-Serie. Mit zunehmender Schichtdicke erkennt man eine Zunahme der Anzahl der Interferenzextrema im Bereich des optischen Fensters sowie insgesamt eine etwas geringere maximale Transparenz der Schichten. Die auftretende Abnahme der Breite des Wellenlängenintervalls des optischen Fensters ist hier Folge sowohl der zunehmenden Schichtdicke als auch der höheren Ladungsträgerkonzentration der Schichten und der mit Letzterem verbundenen bei geringeren Wellenlängen einsetzenden Plasmaabsorption der freien Ladungsträger (vgl. Abschnitt 2.1.3). Teilabbildung b) zeigt die Transmission und Reflexion bei den drei verschiedenen Depositionstemperaturen bei vergleichbarer Schichtdicke zwischen etwa 270 und 290 nm. Auch hier spiegelt das unterschiedliche Transmissionsverhalten im Übergang zum nahinfraroten Spektralbereich die unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen in den Schichten wider. Die gleiche Anzahl und ähnliche Lage der Interferenzextrema im optischen Fenster sind Folge der ähnlichen Schichtdicken.

Um die optische Güte der ZnO:Al-Schichten im Ausgangszustand in Bezug auf photovoltaische Anwendungen mit polykristallinem Silizium als Absorber einzuschätzen, wird der im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 1100 nm insgesamt transmittierte, reflektierte und absorbierte Anteil des Photonenflusses des Sonnenspektrums in Abb. 4.3 für die Schichtdickenserien bei den drei Depositionstemperaturen dargestellt (vgl. Kapitel 3.6). Während insbesondere bei dünnen Schichten mit Schichtdicken unter 300–400 nm das nicht-monotone Verhalten der Transmission und Reflexion über der Schichtdicke durch die

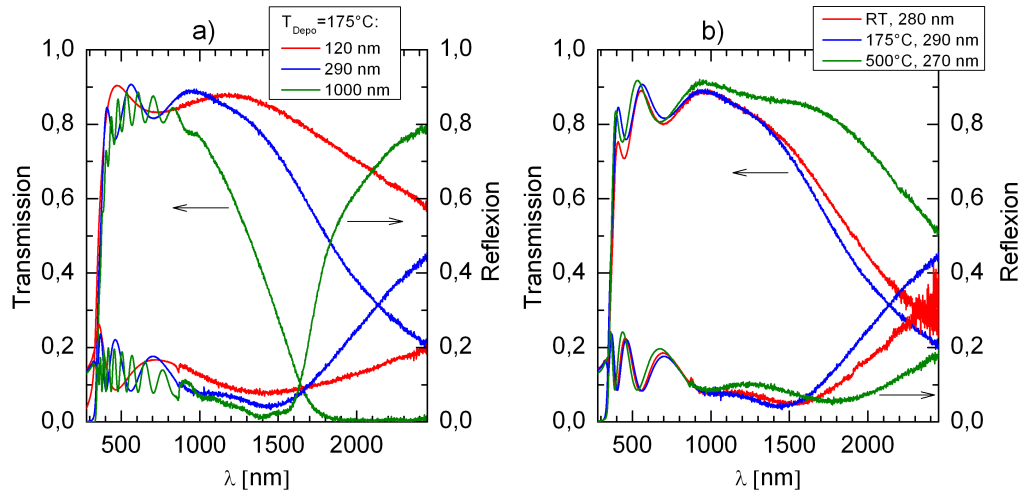


Abbildung 4.2.: Transmissions- und Reflexionsspektren ausgesuchter ZnO:Al-Filme im Ausgangszustand: Gezeigt sind die Transmission und Reflexion über der Wellenlänge λ für verschiedene Schichtdicken bei $T_{\text{Depo}} = 175 \text{ °C}$ in a) und für die drei Depositionstemperaturen bei ähnlicher Schichtdicke von etwa 270-290 nm in b).

Interferenzen im optischen Fenster bedingt wird, zeigt die Absorption generell ein steigendes Verhalten mit Zunahme der Schichtdicke. Darüber hinaus erkennt man, dass die Schichten der RT-Serie stärker absorbieren als die Schichten der 175 °C-Serie. Dieser Effekt kann im betrachteten Wellenlängenbereich aufgrund der höheren Ladungsträgerkonzentration der 175 °C-Serie nicht auf eine herabgesetzte Absorption durch freie Ladungsträger zurückgeführt werden. Vielmehr ist hierfür die unterschiedliche Absorption im Sichtbaren bei etwa 400–500 nm als Grund anzuführen, welche auch in der herabgesetzten Transmission in Abb. 4.2 b) zu erkennen ist und wahrscheinlich auf geringe Abweichungen von der Stöchiometrie und die damit einhergehende vermehrte Bildung von intrinsischen Defekten zurückgeführt werden kann [160].

Eine Anpassung der Spektren mit dem in Abschnitt 2.1.3 erläuterten optischen Modell nach [96] ist grundsätzlich gut durchführbar (siehe Abb. 4.4) und die so errechneten Schichtdicken wurden zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften herangezogen.

Die Plasmafrequenz als Parameter der Anpassung des Modells an die optischen Messungen ermöglicht bei Einbeziehung der aus der elektrischen Transportmessung ermittelten Ladungsträgerkonzentration einen Rückschluss auf die effektive Masse der Elektronen (vgl. Gl. (2.42)). Abb. 4.5 a) zeigt eine Auftragung der Ladungsträgerkonzentration über dem Quadrat der Plasmafrequenz für die drei Depositionstemperaturserien. Darüber hinaus sind lineare Anpassungen an die Daten für jede Depositionstemperaturserie gezeigt, aus denen auf die effektive Masse der Serie geschlossen werden kann. Bei Raumtemperatur erhält man somit für die effektive Masse $m^* = 0,32 \cdot m_0$ sowie $m^* = 0,36 \cdot m_0$ bei 175 °C und $m^* = 0,28 \cdot m_0$ bei 500 °C. Hierbei ist aber festzustellen, dass sich insbesondere die Proben der 500 °C-Serie nur sehr eingeschränkt unter der Annahme einer festgesetzten effektiven Masse beschreiben lassen. Um die Abweichungen der mit der je Depositionstemperaturserie festgesetzten effektiven Masse in Bezug auf die

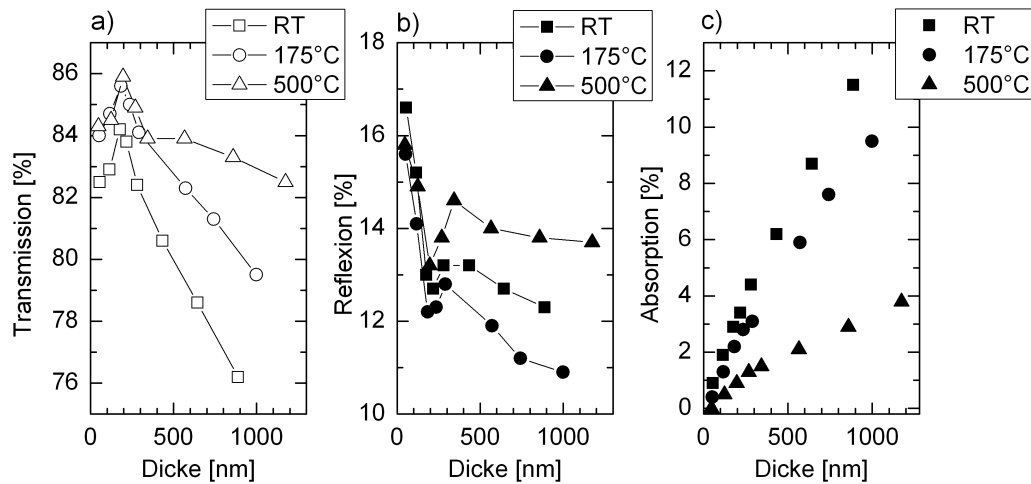


Abbildung 4.3.: Transmittierter, reflektierter und absorbiert Anteil des Photonenflusses des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm für die verschiedenen ZnO:Al/Glas-Schichtstapel: Gezeigt sind die prozentualen Anteile für die Transmission in a), Reflexion in b) und Absorption in c) zwischen 280 und 1100 nm für das Sonnenspektrum AM 1.5.

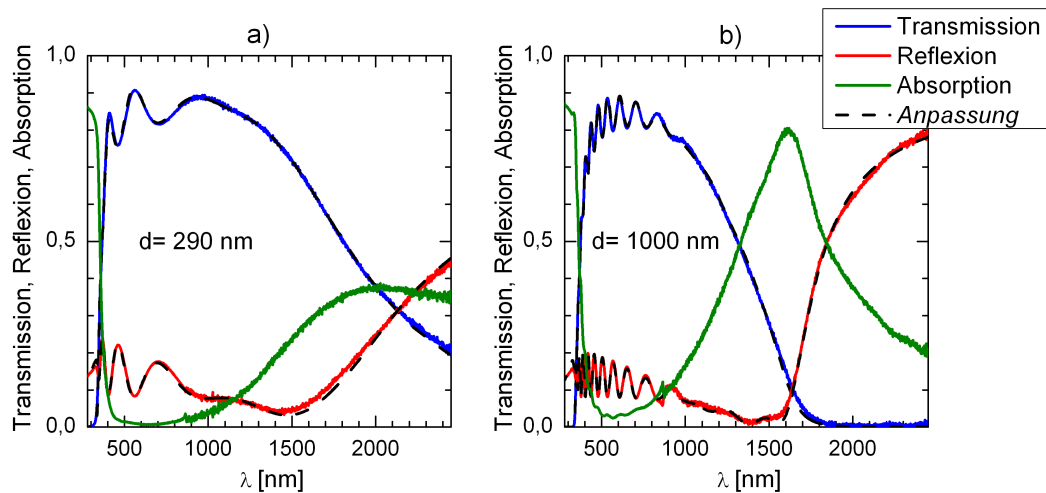


Abbildung 4.4.: Exemplarische optische Spektren für zwei Schichtdicken der bei 175 °C hergestellten ZnO:Al-Proben: Gezeigt ist ein „dünner“ Film von etwa 290 nm in a) und ein „dicker“ Film von etwa 1000 nm Schichtdicke in b). Gezeigt sind die Transmission und die Reflexion als Messgrößen und die daraus errechnete Absorption sowie die Anpassung im Rahmen des beschriebenen optischen Modells über der Wellenlänge λ .

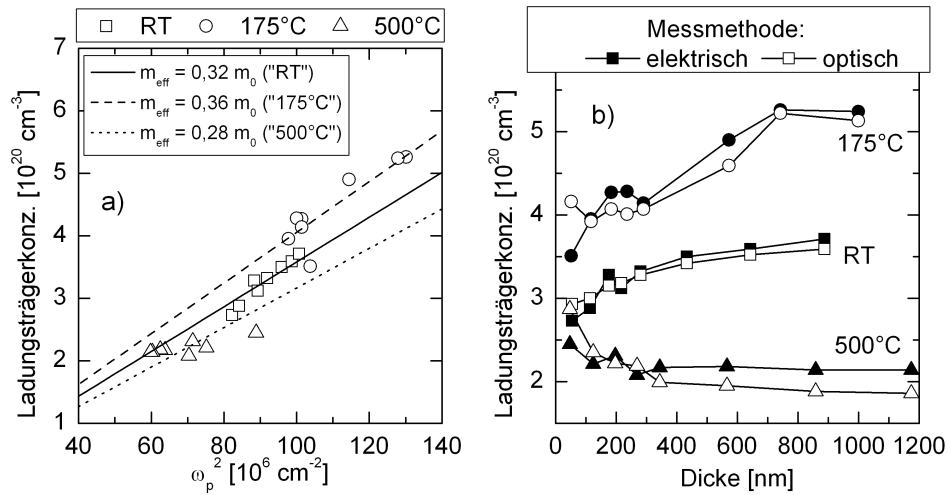


Abbildung 4.5.: Vergleich elektrischer und optischer Daten zur Ladungsträgerkonzentration: Darstellung der (elektrisch ermittelten) Ladungsträgerkonzentration über dem Quadrat der Plasmafrequenz (der optischen Anpassung) in a). Gezeigt sind die Daten der drei Depositionstemperaturserien sowie die lineare Anpassung für jede Depositionstemperatur. Die effektiven Massen, die den linearen Anpassungen entsprechen, sind angegeben. Bezüglich der Anpassungen ist zu beachten, dass auch der Datenpunkt (0/0) miteinbezogen wurde. Nimmt man die in a) bestimmten effektiven Massen, so erhält man die in b) gezeigten Daten für die Ladungsträgerkonzentration („optisch“), welche mit den elektrischen Daten verglichen sind. m_0 bezeichnet die Masse eines Elektrons.

damit ermittelte Ladungsträgerkonzentration im Vergleich zum Ergebnis der elektrischen Transportmessung abzuschätzen, sind in Abb. 4.5 b) die so bestimmten Daten wiederum mit den Daten der elektrischen Transportmessungen verglichen. Außer bei sehr dünnen Schichten, bei denen die experimentelle Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration sowohl durch elektrische Transportmessungen als auch durch optische Messungen erschwert ist, zeigt sich zumindest für die RT- und 175 °C-Serie eine Verträglichkeit der Ergebnisse.

Eine Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger bei optischer Anregung gemäß Gl. (2.43) ist aufgrund der Frequenzabhängigkeit des Dämpfungsterms im erweiterten Drude-Modell nicht trivial. Es bietet sich zwar grundsätzlich an, zur Berechnung „optischer“ Mobilitäten den konstanten Teil der Dämpfungsfrequenz ω_{T0} heranzuziehen, jedoch muss ω_{T0} dann durch den Fit gut bestimmt sein. Da bei den vorliegenden ZnO:Al-Filmen die Ladungsträgerkonzentration aber relativ gering und demnach eine zuverlässige Bestimmung von ω_{T0} auf der Basis von Messungen der optischen Eigenschaften im Spektralbereich bis 2500 nm sehr erschwert ist, wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

In der Röntgenbeugung zeigen die hergestellten ZnO:Al-Filme eine mit Zunahme der Schichtdicke auch zunehmend ausgeprägte Dominanz des (002)-Röntgenreflexes im Sinne einer mit der Schichtdicke überproportional steigenden Intensität im Diffraktogramm. Diese Beobachtung deutet auf ein zunehmendes, entlang der c-Achse orientiertes Wachstum der Filme senkrecht zum Substrat hin, wie es auch in der Literatur für gesputterte ZnO-Filme berichtet wird [161, 162]. Die Lage und Halbwertsbreite dieses dominanten Röntgenreflexes sind für die verschiedenen hier untersuchten ZnO:Al-Filme über der Schichtdicke für die

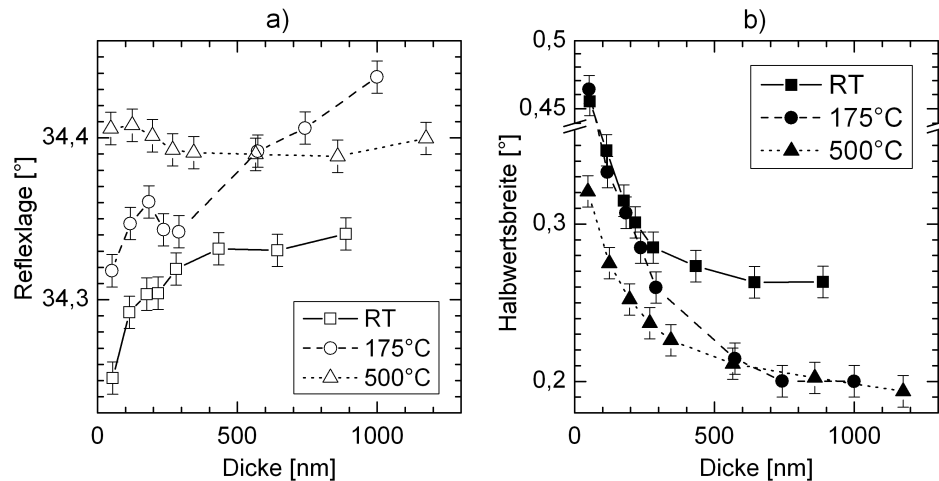


Abbildung 4.6.: Röntgenbeugungsanalyse der ZnO:Al-Filme: Gezeigt sind in a) die Lage des (002)-Hauptreflexes im 2θ -Diffraktogramm sowie in b) die Halbwertsbreiten des Reflexes, welche durch Anpassungen an den Reflex ermittelt wurden.

drei Depositionstemperaturen in Abb. 4.6 gezeigt.

Mit Zunahme der Schichtdicke zeigen die Filme der RT- und 175 °C-Serie auch einen höheren Wert für die Lage des Reflexes im Diffraktogramm, was auf einen mit dem Schichtwachstum abnehmenden Spannungszustand hindeuten könnte. Es liegt nahe, dass durch die unterschiedlichen thermischen Rahmenbedingungen während des Schichtwachstums unterschiedliche Spannungszustände in den Schichten induziert werden, welche die Reflexlage beeinflussen.

Nimmt man für die bei RT und 175 °C hergestellten Filme einen quantitativ ähnlichen Einbau von Aluminium an, so sind die Unterschiede in der Reflexlage bei diesen Serien auch sehr wahrscheinlich auf unterschiedliche Spannungszustände des Films auf dem Substrat zurückzuführen, welche durch die verschiedenen Wachstumstemperaturen bedingt sind. Diese Spannungen bauen sich mit zunehmendem Schichtwachstum ab. Bemerkenswerterweise zeigt die Reflexlage der bei 500 °C hergestellten Filme keine signifikante Schichtdickenabhängigkeit und ähnlich hohe Werte in der Reflexlage wie die bei 175 °C hergestellten Filme mit großer Schichtdicke. Die naheliegende Vermutung einer durch die Desorption von Zink hervorgerufenen relativen Anreicherung des Aluminiums bei der Depositionstemperatur von 500 °C lässt sich somit nicht anhand der Betrachtung der Röntgenbeugungsergebnisse verifizieren, da ein quantitativ höherer Einbau von Aluminium in der Regel von einer Aufweitung des Gitters und somit herabgesetzten Reflexlagen begleitet wird [43].

Die Halbwertsbreite des (002)-Reflexes nimmt mit Zunahme der Schichtdicke bei allen drei Depositionstemperaturen ab, wobei die 175 °C-Serie das größte Intervall zwischen etwa 0,45° und 0,20° abdeckt. Die Halbwertsbreiten der RT-Serie liegen hingegen zwischen etwa 0,45° und 0,26° und die der 500 °C-Serie zwischen etwa 0,32° und 0,20°. Die Analyse der Halbwertsbreite der Schichten lässt somit den Schluss auf eine bei allen Depositionstemperaturen beobachtbare Zunahme der mittleren Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche mit der Schichtdicke zu.

Zur Abschätzung der sich aus diesen Messungen ergebenden unterschiedlichen Korngrößen

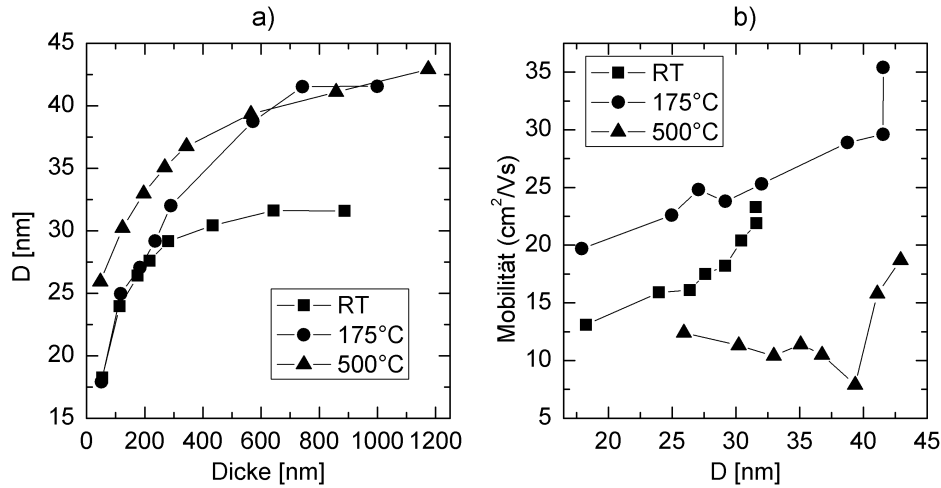


Abbildung 4.7.: Verknüpfung der Röntgenbeugungsergebnisse mit der Mobilität der Ladungsträger beim elektrischen Transport: Gezeigt ist die Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche D berechnet nach der Scherrer-Gleichung über der Schichtdicke der ZnO:Al-Schichten in a). Die durch die elektrischen Transportmessungen bestimmten Mobilitäten der Ladungsträger über D sind in b) aufgetragen.

in den ZnO:Al-Schichten wurden die Ausdehnungen der kohärent streuenden Bereiche D nach Gl. (2.4) errechnet und sind in Abb. 4.7 a) über der Schichtdicke dargestellt. Während die RT-Serie Ausdehnungen der kohärent streuenden Bereiche zwischen knapp 20 bis etwas mehr als 30 nm aufzeigt, berechnen sich die Ausdehnungen der 500 °C-Serie auf etwa 25 bis etwa 40-45 nm. Die 175 °C-Serie hingegen zeigt bei Schichtdicken bis etwa 300 nm ähnliche Werte wie die RT-Serie und bei Schichtdicken ab 600 nm Werte ähnliche Werte wie die 500 °C-Serie. In Abb. 4.7 b) ist die elektrisch ermittelte Mobilität der Ladungsträger in den Schichten über der Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche dargestellt. Insbesondere bei der RT und 175°C-Serie ist parallel zur Zunahme der Ausdehnung der kohärent streuenden Bereiche eine Zunahme der Mobilität zu beobachten.

Zur Einordnung der elektrischen Eigenschaften der vorliegenden polykristallinen ZnO:Al-Schichten und des Einflusses der Korngröße auf diese wird im Folgenden ein Vergleich zwischen den experimentellen Daten und simulierten Verläufen der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration vollzogen. Wie detailliert in Abschnitt 2.1.2 ausgeführt, sind Korngrenzen und Streuung an ionisierten Störstellen neben der stets vorhandenen Streuung an Phononen die dominierenden Einflüsse auf die Mobilität der Ladungsträger in ZnO:Al. Betrachtet man die Konzentration freier Ladungsträger als durch Al^+ -Ionen hervorgerufen, so gibt die Ladungsträgerkonzentration Aufschluss über die Anzahl der geladenen Streuzentren, darüber hinaus ist sie mitbestimmend für die Ausprägung der Barriere für den elektrischen Transport über die Korngrenzen. Bei vorgegebener Defektdichte an den Korngrenzen N_t und Korngröße L ist so die zu erwartende Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration berechenbar.

In Abb. 4.8 ist dieser Verlauf berechnet für verschiedene Korngrößen zwischen 20 und 80 nm bei einer plausiblen Defektdichte an den Korngrenzen von $3,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ (vgl. [59]). Zur Berechnung wurde die Streuung an ionisierten Störstellen und am Gitter nach Ell-

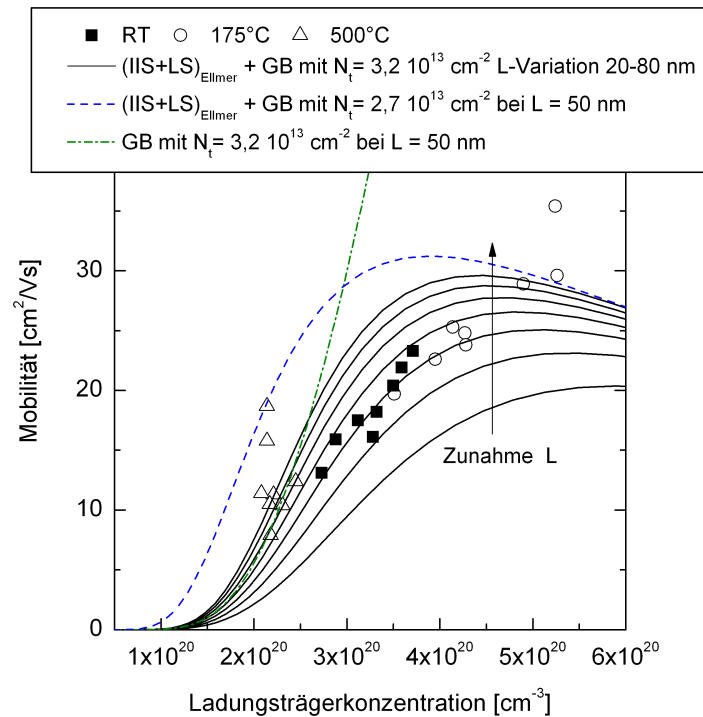


Abbildung 4.8.: Verhalten der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration: Die Werte der ZnO:Al-Schichten im Ausgangszustand sowie simulierte Kurven sind dargestellt. Die Kurven wurden berechnet unter der Annahme ionisierter Störstellen und Gitterstreuung (nach Ellmer/Masetti) und von Korngrenzen (GB, nach Seto) für verschiedene Korngrößen (L) bei einer festen Defektdichte an den Korngrenzen von $N_t = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Die Korngröße ist zwischen 20 und 80 nm in Schritten von 10 nm variiert. Darüber hinaus sind für eine Korngröße von 50 nm der zu erwartende Verlauf auch für eine geringere Defektdichte an den Korngrenzen von $N_t = 2,7 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ sowie der Verlauf der Mobilität über der Ladungsträgerkonzentration bei reiner Korngrenzenstreuung gezeigt.

mer/Masetti und die Korngrenzenstreuung nach Seto angenommen (vgl. Abschnitt 2.1.2). Die Simulationen zeigen zunächst, dass sich generell ein Maximum der Mobilität für mittlere Ladungsträgerkonzentrationen ausbildet. Bei geringen Ladungsträgerkonzentrationen stellt die Streuung an Korngrenzen und bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen die Streuung an ionisierten Störstellen den die Mobilität der Ladungsträger limitierenden Faktor dar. Bei welcher Ladungsträgerkonzentration dieses Maximum lokalisiert ist, hängt insbesondere von den strukturellen Eigenschaften des Films, also im Rahmen des hier betrachteten Modells von der Defektdichte an den Korngrenzen und der Korngröße, ab.

Die Bedeutung dieser Analyse in dem hier diskutierten Kontext liegt nun insbesondere in der Verdeutlichung der Tatsache, dass eine Erhöhung der Mobilität nicht in jedem Fall auf eine erhöhte strukturelle Qualität im Sinne entweder geringerer Defektdichte an den Korngrenzen oder größerer Körner zurückgeführt werden muss, sondern dass stets die komplexe Abhängigkeit der Mobilität der Ladungsträger von der Ladungsträgerkonzentration bei vermuteten strukturellen Rahmenbedingungen analysiert werden muss.

Die simulierten Verläufe der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration veranschaulichen, dass in dem hier relevanten Ladungsträgerkonzentrations- und

Korngrößenbereich eine Erhöhung der Mobilität auch wesentlich auf eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration in den Schichten und eine dadurch bedingte bessere Abschirmung der Korngrenzenbarrieren zurückgeführt werden kann. Allgemein hat die Korngröße zwar einen relevanten, aber in der Regel nicht dominierenden Einfluss. So wäre insbesondere die Erhöhung der Mobilität mit steigender Schichtdicke bei der RT-Serie auch gut beschreibbar unter der Annahme einer etwa gleichbleibenden Korngröße.

Bei der 175 °C-Serie deuten hingegen insbesondere die drei Schichten mit den höchsten Mobilitäten auf eine größere Korngröße oder geringere Defektdichte an den Korngrenzen hin.

Darüber hinaus veranschaulicht die Abbildung, dass der Defektdichte an den Korngrenzen im Allgemeinen eine zentrale Bedeutung für die Mobilität in den Schichten in dem hier beobachteten Konzentrationsbereich zukommt. Es finden sich keine Hinweise für die Vermutung, dass insbesondere bei der RT-Serie, bei der vor und bei der Deposition keine Heizung des Substrats durch eine externe Heizquelle erfolgt, eine durch den Sputterprozess bedingte Aufheizung des Substrats mit zunehmender Depositionsdauer zu einer geringeren Defektdichte an den Korngrenzen führt. Auch wenn vor diesem Hintergrund eine Abnahme der Defektdichte an den Korngrenzen mit steigender Schichtdicke bei der 175 °C- und 500 °C-Serie eher unwahrscheinlich erscheint, sind insbesondere die beiden Proben mit der größten Schichtdicke der 500 °C-Serie unter der Annahme einer in der Serie gleichbleibenden Defektdichte an den Korngrenzen schwer zu erklären.

4.1.2. Verbesserte elektrische und optische Eigenschaften nach thermischer Nachbehandlung unter einer Siliziumdeckschicht

Die elektrischen Eigenschaften der Proben nach einem Heizschritt von 24 Stunden bei 650 °C unter einer etwa 50 nm dicken Siliziumdeckschicht (a-Si:H(P)) sind in Abb. 4.9 dargestellt.³ Die Ladungsträgerkonzentration der ZnO:Al-Filme der RT- und 175 °C-Serie haben sich allgemein gegenüber dem Ausgangszustand nur geringfügig verändert. Eine deutliche Zunahme der Ladungsträgerkonzentration ist hingegen bei der 500 °C-Serie festzustellen. Während im Ausgangszustand Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $2,0\text{--}2,5\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ gemessen wurden, sind nach der thermischen Behandlung Ladungsträgerkonzentrationen zwischen $4,5\text{ bis }3,5\cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ festzustellen, wobei die Ladungsträgerkonzentration mit steigender Schichtdicke abnimmt.

Die Mobilität der Ladungsträger nimmt durch die thermische Behandlung außer bei den dünnsten Filmen der RT- und 500 °C-Serie generell signifikant zu. Bei allen drei Depositionstemperaturserien ist mit steigender Schichtdicke eine Zunahme der Mobilität nach dem thermischen Heizschritt festzustellen, hierbei sind die Mobilitäten der RT- und 500 °C-Serien ähnlich und zeigen maximale Mobilitäten von etwa knapp $40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei großen Schichtdicken. Die thermisch behandelten Schichten der 175 °C-Serie mit einer Schichtdicke größer als 500 nm zeigen deutlich höhere Mobilitäten bis maximal etwa $60\text{ cm}^2/\text{Vs}$

³Zur Berechnung der elektrischen Eigenschaften der Proben wurde die Schichtdicke des ZnO:Al im Ausgangszustand herangezogen. Eine experimentelle Rechtfertigung erfolgt in Kapitel A.2, wo gezeigt ist, dass der Einfluss der Deckschicht bei den elektrischen Transportmessungen in der Regel zu vernachlässigen ist.

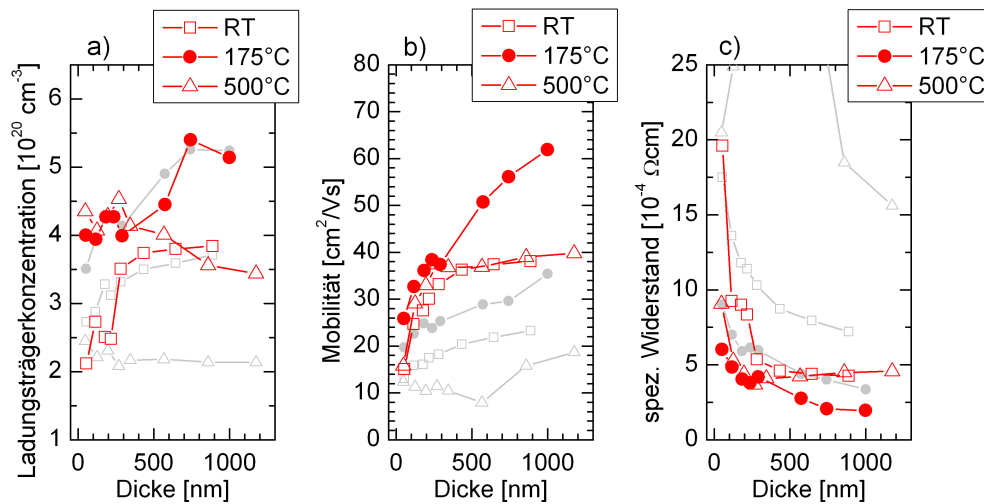


Abbildung 4.9.: Elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Filme nach der thermischen Behandlung unter einer Siliziumdeckschicht: Die Ladungsträgerkonzentration ist in a), die Mobilität der Ladungsträger in b) und der spezifische Widerstand in c) jeweils über der Schichtdicke aufgetragen. Die hellgrau gekennzeichneten Datenpunkte stellen die elektrischen Eigenschaften im Ausgangszustand dar, welche schon in Abb. 4.1 gezeigt sind und hier nur zum direkten Vergleich aufgenommen wurden.

bei einer Schichtdicke von 1000 nm. Im Ergebnis kommt es somit durch die thermische Behandlung zu im Allgemeinen deutlich herabgesetzten spezifischen Widerständen bis minimal etwa $2 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Durch eine Zunahme sowohl der Ladungsträgerkonzentration als auch der Mobilität der Ladungsträger ist diese Abnahme des spezifischen Widerstands in der 500 °C-Serie besonders ausgeprägt.

Um die Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von der des Ausgangszustands zu veranschaulichen, ist in Abb. 4.10 die relative Zunahme der Mobilität über der Schichtdicke für die RT- und 175 °C-Serie gezeigt. Zur Einordnung ist ferner der resultierende Absolutwert ergänzend dargestellt. Auf eine Darstellung der 500 °C-Serie wurde in dieser Abbildung verzichtet. Zwar sind hier teilweise auch noch deutlich höhere relative Zunahmen über 200 % zu beobachten, jedoch sind diese durch die zum Teil sehr geringen Ausgangsmobilitäten bedingt.

Ausgehend von kleinen Schichtdicken ist zunächst eine Zunahme der relativen Änderung mit zunehmender Schichtdicke feststellbar. So beobachtet man relative Zunahmen der Mobilität über 60 % bei der RT-Serie ab einer Schichtdicke von knapp 180 nm und bei der 175 °C-Serie erstmals bei knapp 240 nm und dann wiederholt ab etwa 570 nm. Während sich die höchsten Absolutwerte bei den größten Schichtdicken in beiden Serien zeigen, ist die größte relative Zunahme der Mobilität bei der RT-Serie bei 280 nm und bei der 175 °C-Serie bei etwa 740 nm mit jeweils über 80 % feststellbar.

Um etwaige Einflüsse der thermischen Behandlung auf die strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten bei der Interpretation der elektrischen Ergebnisse miteinbeziehen zu können, wurden die strukturellen Eigenschaften durch Röntgenbeugungsmessungen an exemplarischen Proben nach dem trockenchemischen Ätzschritt untersucht. Hierfür wurden aus den drei Depositionstemperaturserien jeweils eine „dünne“, eine „dicke“ sowie eine Schicht

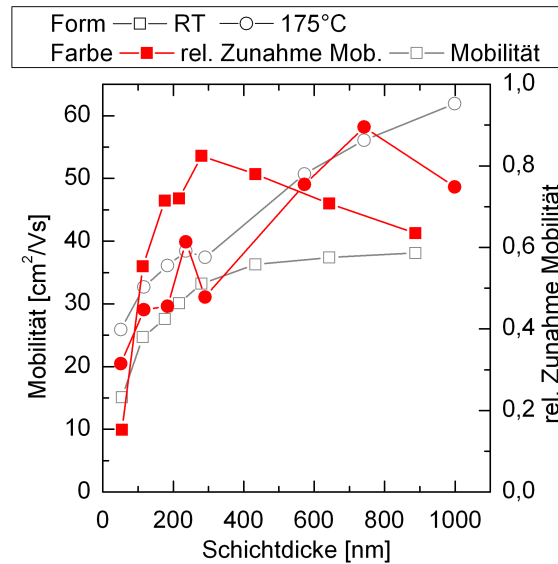


Abbildung 4.10.: Relative Zunahme der Mobilität der Ladungsträger durch die thermische Behandlung: Gezeigt ist die relative Zunahme der Mobilität der Ladungsträger über der Schichtdicke für die RT- und 175 °C-Serie. Zur Einordnung ist auch der resultierende Absolutwert in grau dargestellt.

mittlerer Dicke untersucht. Die Filme zeigen auch nach der thermischen Behandlung stark ausgeprägtes c-Achsen-orientiertes Wachstum und einen dominanten (002)-Reflex im Diffraktogramm. Die Ergebnisse der Anpassung dieses Reflexes sind für die Lage und die Halbwertsbreite in Abb. 4.11 im Vergleich zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand nach dem trockenchemischen Ätzschritt gezeigt. Für alle drei Depositionstemperaturserien ist nach der thermischen Behandlung eine mit der Schichtdicke abnehmende Reflexlage festzustellen, wobei auch der absolute Wert nicht deutlich von der Depositionstemperatur abhängt. Diese Beobachtung deutet auf einen durch die thermische Behandlung hervorgerufenen und die Schichten unabhängig vom Ausgangszustand dominierenden Spannungszustand hin, welcher sehr wahrscheinlich durch das Substrat hervorgerufen wird. In der Halbwertsbreite sind nur bei sehr dünnen Schichten um 100 nm Unterschiede zum Ausgangszustand erkennbar, wodurch signifikante die Größe der Kristallite verändernde Rekristallisationen bei den Proben mit größerer Schichtdicke ausgeschlossen werden können. Diese Schlussfolgerung ist bedeutend, da insbesondere bei dickeren Schichten deutliche Veränderungen der elektrischen Eigenschaften durch die thermische Behandlung auftreten und demnach hierfür nicht primär strukturelle Unterschiede verantwortlich gemacht werden können.

Zur Einordnung der elektrischen Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten nach der thermischen Behandlung sind die Mobilität der Ladungsträger in Abb. 4.12 über der Ladungsträgerkonzentration für die drei Depositionstemperaturserien sowie simulierte Verläufe für die Mobilität gezeigt. Die elektrischen Eigenschaften im Ausgangszustand und die in diesem Zusammenhang simulierten Verläufe der Mobilität aus Abb. 4.8 sind erneut zum Vergleich in grau eingezeichnet. Zunächst ist erkennbar, dass auch über die Grenzen der einzelnen Depositionstemperaturserien hinweg bei gleicher Ladungsträgerkonzentration im All-

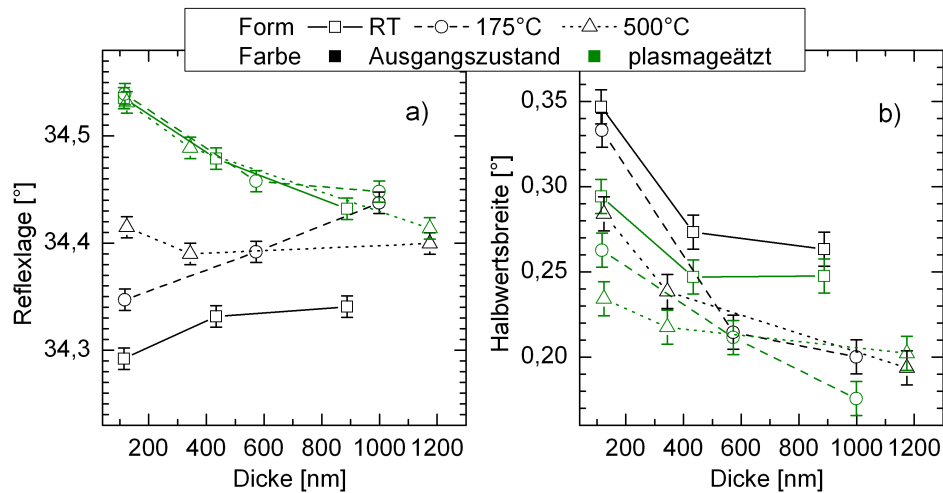


Abbildung 4.11.: Vergleich der Reflexlage und der Halbwertsbreite des (002)-Reflexes: Exemplarische Proben der drei Depositionstemperaturserien im Vergleich zwischen dem Ausgangszustand und nach thermischer Behandlung und trockenchemischem Ätzschritt. Die Reflexlage ist in a), die Halbwertsbreite in b) gezeigt.

gemeinen deutlich höhere Mobilitäten nach der thermischen Behandlung auftreten. Hierbei zeigt die RT-Serie ausgehend von relativ geringen Ladungsträgerkonzentrationen in der Regel eine Zunahme der Mobilität bei Zunahme der Ladungsträgerkonzentration. Eine Häufung von Proben zeigt eine Mobilität von $35\text{--}40\text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei etwa $4 \cdot 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ und befindet sich somit in der Nähe der Mobilitätslimitierung des empirischen Modells nach Ellmer/Masetti bei Vernachlässigung der Streuung an Korngrenzen. Für eine Defektdichte von $N_t = 2,2 \cdot 10^{13}\text{ cm}^{-2}$ sind simulierte Verläufe der Mobilität bei Einbeziehung der Streuung an Korngrenzen für Korngrößen zwischen 20 und 80 nm eingezeichnet. Die Darstellung erfolgt somit analog zu der in Abb. 4.8, jedoch bei anderer Defektdichte an den Korngrenzen. Auch wenn die vorliegenden Daten nicht exakt im Rahmen des dargestellten Mobilitätsmodells zu beschreiben sind, so verdeutlicht der Vergleich der experimentellen Daten mit den simulierten Verläufen der Mobilität, dass nach der thermischen Behandlung eine geringere Defektdichte N_t an den Korngrenzen als im Ausgangszustand wahrscheinlich ist.

Darüber hinaus zeigen die Simulationen aber auch, dass ein höherer „Mobilitätswert“⁴ für die Streuung an ionisierten Störstellen, welcher als Fitparameter im Modell nach Ellmer einfließt, geeignet wäre, die experimentellen Daten zu beschreiben. Hier wäre dann ebenso eine gegenüber dem Ausgangszustand herabgesetzte Defektdichte an den Korngrenzen anzunehmen, jedoch in geringerem Umfang. Interessanterweise lassen sich die hohen Mobilitäten im Bereich von $50\text{--}60\text{ cm}^2/\text{Vs}$ der 175 °C -Serie nicht im Rahmen des Ellmer/Masetti-Modells beschreiben, da sie die dort errechnete maximale Mobilität signifikant übertreffen. Eine bessere Beschreibung wäre hier möglich, wenn die Mobilität unter Berücksichtigung der Streuung an ionisierten Störstellen nach Pisarkiewicz berechnet würde.

⁴Vgl. Abschnitt 2.1.2, insbesondere Tab. 2.1; Veränderung des Fitparameters μ_{\min} auf $65\text{ cm}^2/\text{Vs}$ statt $55\text{ cm}^2/\text{Vs}$

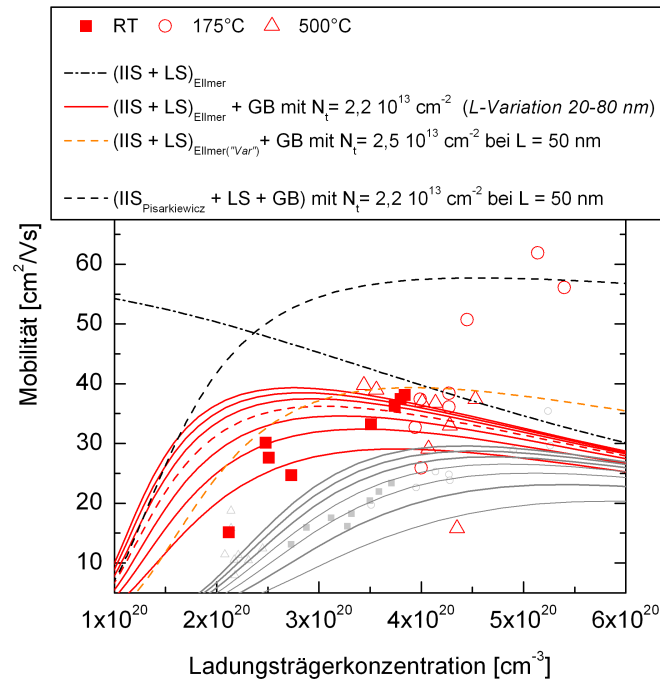


Abbildung 4.12.: Darstellung der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Behandlung: Die experimentellen Daten der ZnO:Al-Schichten nach der thermischen Behandlung sowie simulierte Kurven sind dargestellt. Die Kurven wurden berechnet unter der Annahme ionisierter Störstellen (IIS) und Phononenstreuung (LS) (nach Ellmer/Masetti, „(IIS + LS)_{Ellmer}“). Die roten Kurven veranschaulichen die resultierende Mobilität bei zusätzlicher Einbeziehung von Korngrenzen (nach Seto, „+ GB“) für verschiedene Korngrößen bei einer festen Defektdichte an den Korngrenzen von $N_t = 2,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. Die Korngröße L ist variiert zwischen 20 und 80 nm in Schritten von 10 nm. Darüber hinaus ist der Mobilitätsverlauf bei geringerer Abnahme der Defektdichte an den Korngrenzen und $L = 50 \text{ nm}$ dargestellt, wenn im Fitmodell nach Ellmer ein anderer Mobilitätswert für die Streuung an ionisierten Störstellen ($\mu_{\min} = 65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, statt $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, Ellmer („Var“)) angenommen wird. Für einen Spezialfall ist ebenso der Verlauf der Mobilität bei Berechnung der Streuung an ionisierten Störstellen nach Pisarkiewicz gezeigt. Zum direkten Vergleich sind die Daten und Verläufe aus Abb. 4.8 für den Ausgangszustand ($N_t = 3,2 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$) in grau gezeigt.

Der trockenchemische Ätzschritt ermöglicht eine optische Charakterisierung der ZnO:Al-Schichten nach der thermischen Behandlung, ohne dass die optischen Eigenschaften durch die Siliziumdeckschicht dominiert sind.⁵ Ein direkter Vergleich mit dem Ausgangszustand ist so möglich. In Abb. 4.13 sind die transmittierte und reflektierte Intensität des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm für die verschiedenen ZnO:Al-Schichten über ihrer Schichtdicke nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt gezeigt. Ergänzend sind zum direkten Vergleich erneut die Werte des Ausgangszustands dargestellt. Es ist grundsätzlich eine signifikante Verbesserung der Transparenz gegenüber dem Ausgangszustand feststellbar. Hierbei ist die Verbesserung bei der RT-Serie am deutlichsten und bei der 500 °C-Serie am geringsten ausgeprägt. Bei der Reflexion zeigen sich insbesondere bei der 500 °C-Serie signifikante Unterschiede mit einer geringeren Reflexion nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt. Die sich hieraus ergebende Absorption über der Schichtdicke ist in Abb. 4.14 a) dargestellt. Die Absorption der Filme der RT- und 175 °C-Serie sind gegenüber dem Ausgangszustand signifikant herabgesetzt. In der Reflexion sind hingegen ähnliche Werte messbar. Die Absorption der 500 °C-Serie ist hingegen leicht erhöht. Betrachtet man z. B. die Absorption der 640 nm-Schicht der RT-Serie, so verringert sich ihre Absorption von etwa 9 auf knapp 5 % und sinkt somit um mehr als ein Drittel.

Um eine Beurteilung der Veränderungen der optischen Eigenschaften vor dem Hintergrund der sich ebenfalls durch die thermische Behandlung ändernden elektrischen Eigenschaften zu vollziehen und so eine Qualifizierung der Veränderung der ZnO:Al-Schichten als transparentes und leitfähiges Oxid vorzunehmen, ist in Abb. 4.14 b) die Absorption der Schichten über dem Schichtwiderstand dargestellt. Die Zahlen in der Darstellung bezeichnen innerhalb einer Serie stets gleiche Filme. Die Darstellung verdeutlicht, dass die ZnO:Al-Filme der RT- und 175 °C-Serie sowohl optisch als auch elektrisch durch die thermische Behandlung besser werden. Die Filme der 500 °C-Serie zeigen tendenziell eine leichte Verschlechterung der Absorption, aber zugunsten deutlich verbesserter elektrischer Eigenschaften. Um die technologische Relevanz hervorzuheben, bietet sich ein Vergleich von Filmen mit ähnlichem Schichtwiderstand an. Vergleicht man die Probe Nr. 6 nach thermischer Behandlung (430 nm, 11 Ω , 3% Absorption) mit Probe Nr. 7 im Ausgangszustand (640 nm, 12 Ω , 9% Absorption) der RT-Serie, so zeigt der thermisch behandelte Film eine deutlich geringere Absorption etwa um den Faktor 3.

Hinweise auf die physikalischen Ursachen der optischen Verbesserung gibt eine Analyse der wellenlängenabhängigen optischen Eigenschaften. In Abb. 4.15 sind die optischen Eigenschaften nach thermischer Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt im Vergleich zum Ausgangszustand für dicke Schichten der Depositionstemperaturserien gezeigt.

Betrachtet man die Probe bei Raumtemperatur im Vergleich, so erkennt man nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt eine höhere Transparenz im Bereich des optischen Fensters der Schicht und insgesamt eine leichte Verbreiterung desselben. Darüber hinaus kennzeichnet den Übergangsbereich zu verschwindender Transmission im langwelligen Spektralbereich eine größere Krümmung. Auch am Übergang zu

⁵Details zur optischen Charakterisierbarkeit nach dem trockenchemischen Ätzschritt finden sich in Kapitel A.2.

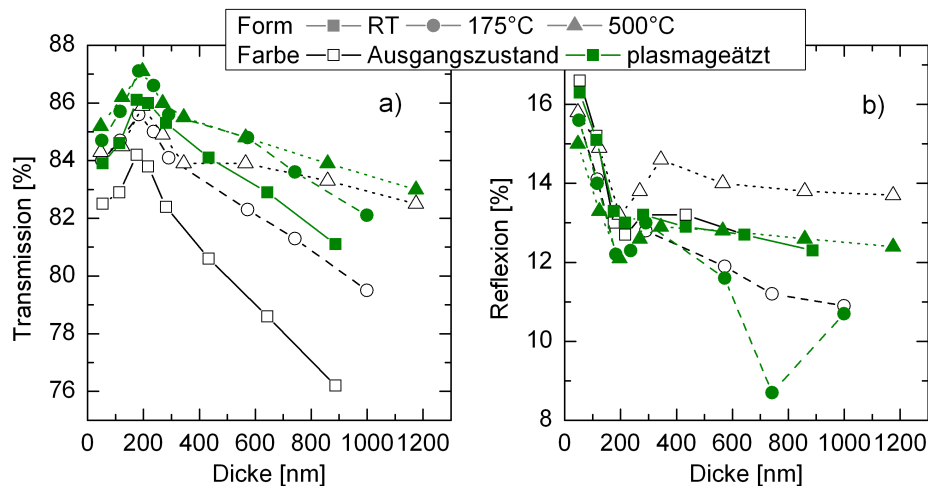


Abbildung 4.13.: Vergleich optischer Eigenschaften vor und nach thermischer Behandlung: Dargestellt sind die transmittierte Intensität in a) und die reflektierte Intensität in b) des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm für die verschiedenen ZnO:Al-Filme über der Schichtdicke nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt verglichen mit dem Ausgangszustand.

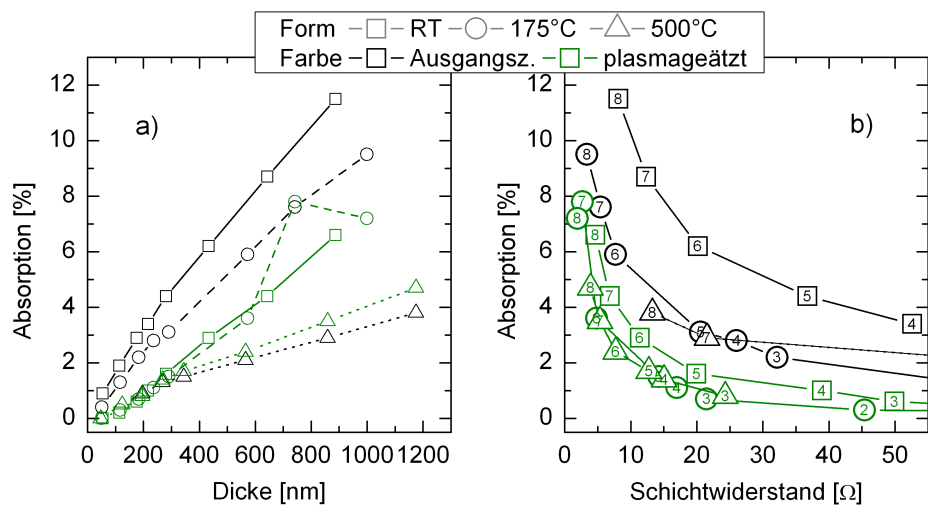


Abbildung 4.14.: Absorption der ZnO:Al-Schichten vor und nach der thermischen Behandlung: Auftragung der absorbierten Intensität des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm über der Schichtdicke in a) und dem Schichtwiderstand in b) nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt im Vergleich zum Ausgangszustand. Der Übersichtlichkeit halber ist nur ein eingeschränkter Bereich für den Schichtwiderstand in b) gezeigt. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit in b) wurde die Randstärke der Symbole der 175 °C-Serie variiert. Gleiche Zahlen symbolisieren gleiche Proben vor und nach der Behandlung innerhalb der betreffenden Depositionstemperaturserie [etwaige Schichtdicken in nm (RT) 3: 180, 4: 220, 5: 280, 6: 430, 7: 640, 8: 890; (175 °C) 2: 120, 3: 180, 4: 240, 5: 290, 6: 570, 7: 740, 8: 1000; (500 °C) 3: 200, 4: 270, 5: 340, 6: 570, 7: 860, 8: 1170]

verschwindender Transmission im kurzwelligen Spektralbereich erkennt man eine Zunahme der Transmission. Ein deutlicher Unterschied in der Reflexion ist erst im nahinfraroten Spektralbereich zunehmend feststellbar. Hier zeigt sich eine gegenüber dem Ausgangszustand erhöhte Reflexion. Die resultierende Absorption zeigt ein geringeres Maximum gegenüber dem Ausgangszustand, welches bei etwa gleicher Wellenlänge lokalisiert ist. Eine geringere Absorption gegenüber dem Ausgangszustand ist im gesamten untersuchten Spektralbereich feststellbar, so auch eine Verschiebung der Flanke der Absorption im Kurzwelligen zu kleineren Wellenlängen.

Die ZnO:Al-Schicht der 175 °C-Serie zeigt in der Transmission eine ähnliche Veränderung wie die RT-Schicht, jedoch sind keine deutlichen Unterschiede in der Reflexion verglichen mit dem Ausgangszustand zu erkennen.⁶ Die Absorption ist somit ähnlich der Veränderung der RT-Schicht im Wellenlängenbereich bis zum Maximum herabgesetzt, hingegen zeigt sie bei höheren Wellenlängen ähnliche Werte. Auch hier ist das Maximum der Absorption herabgesetzt und nicht signifikant wellenlängenverschoben. Die Absorption im Sichtbaren ist ebenso leicht herabgesetzt, sowie eine Verschiebung der Flanke der Absorption im Kurzwelligen zu kleineren Wellenlängen feststellbar.

Die ZnO:Al-Schicht bei 500 °C zeigt ein ganz anderes Verhalten. Als dominierende Beobachtung ist hier gegenüber dem Ausgangszustand die Grenze des optischen Fensters im langwelligen Spektralbereich zu deutlich geringeren Wellenlängen verschoben. Auch die Reflexion ist deutlich verändert, wobei insbesondere das zu kleineren Wellenlängen verschobene Minimum der Reflexion auffällt. Die sich ergebende Absorption hat somit ein zu kleineren Wellenlängen verschobenes Maximum.

Da die elektrischen Eigenschaften der betrachteten Proben sich durch die thermische Behandlung in sehr unterschiedlicher Form ändern, also bei der RT- und der 175 °C-Serie im Wesentlichen eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger bei etwa gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration, bei der 500 °C-Serie hingegen eine deutliche Erhöhung sowohl der Ladungsträgerkonzentration als auch der Mobilität festgestellt werden kann, ist im Folgenden der Einfluss dieser Parameter auf die optischen Eigenschaften exemplarisch gezeigt. Hierfür wurde der Einfluss der Ladungsträgerkonzentration auf die Bandlücke nach [163] und die Absorption der freien Ladungsträger gemäß [87] durch eine Plasmafrequenz beschrieben, die keinen frequenzabhängigen Dämpfungsterm enthält.⁷ Die Ergebnisse der Variation der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität bei sonst konstanten physikalischen Parametern sind in Abb. 4.16 gezeigt. Auf die Darstellung einer Variation der Schichtdicke wurde verzichtet, da relevante Veränderungen der Schichtdicke der ZnO:Al-

⁶Diese Beobachtung verdeutlicht übrigens erneut, dass für die korrekte optische Charakterisierung von ZnO:Al nicht die Messung nur der Reflexion bzw. generell nur die Messung der Reflexion oder der Transmission genügt, wie mitunter Praxis ist.

⁷Auch wenn grundsätzlich ein erweitertes Drude-Modell mit frequenzabhängiger Dämpfung besser geeignet ist, insbesondere die Transmission am langwelligen Ende des optischen Fensters in realen ZnO:Al-Spektren anzupassen, eignet sich auch ein einfaches Drude-Modell sehr gut zur Veranschaulichung der grundsätzlichen Abhängigkeiten der optischen Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration, Mobilität der Ladungsträger und Schichtdicke. Das einfache Drude-Modell ist an dieser Stelle auch deswegen vorzuziehen, da im erweiterten Drude-Modell nach [96] auch Fitparameter implementiert sind, für die keine physikalische Grundlegung vorliegt und von daher nicht klar ist, wie diese in der Simulation bei Variation physikalischer Parameter zu verändern sind.

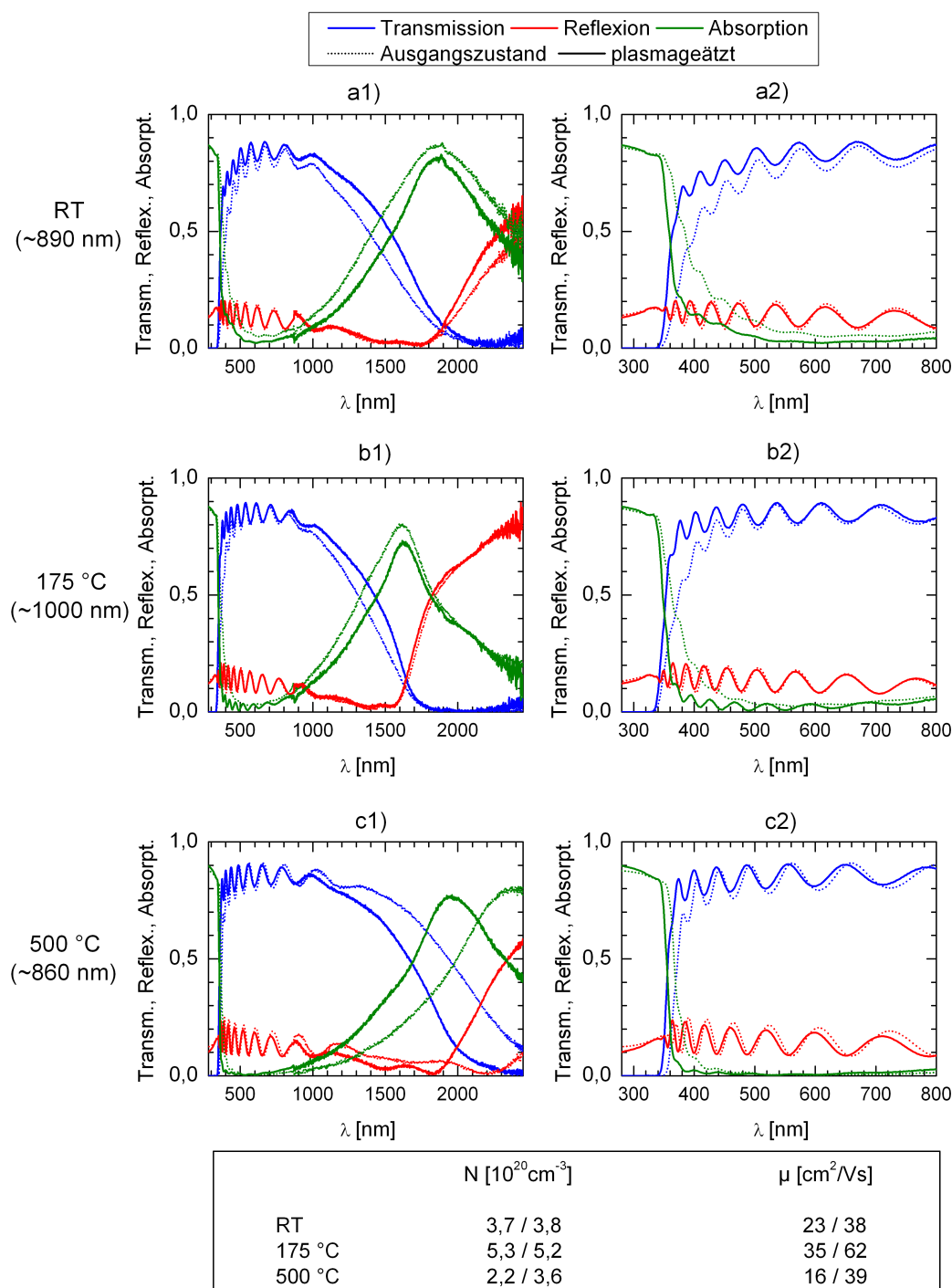


Abbildung 4.15.: Vergleich der wellenlängenabhängigen Transmission, Reflexion und Absorption ausgesuchter ZnO:Al-Filme nach der thermischen Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand: Gezeigt ist jeweils links der Spektralbereich der gesamten Messung zwischen 280 und 2450 nm (Teilabbildungen 1) und rechts der zwischen 280 und 800 nm zur Verdeutlichung des sichtbaren Spektralbereichs (Teilabbildungen 2). Dargestellt sind jeweils Spektren von Schichten großer Schichtdicke der drei Depositionstemperaturserien a) RT: 890 nm, b) 175 °C: 1000 nm und c) 500 °C: 860 nm. Für den Ausgangszustand sind die Linien gestrichelt dargestellt. Die Ergebnisse elektrischer Transportmessungen sind zur Einordnung in einer Tabelle angegeben.

Schichten ausgeschlossen werden können. Die Ätzrate des ZnO:Al bei dem beschriebenen trockenchemischen Ätzschritt ist sehr gering – nach einem Ätzprozess von 450 Sekunden, also der 10-fachen Zeit des üblichen Ätzschritts, war an unbedeckten ZnO:Al-Referenzproben kein Schichtabtrag feststellbar.

Eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger resultiert in den simulierten optischen Spektren in einem herabgesetzten Wert für das Maximum der Absorption, welches aber bei gleicher Wellenlänge lokalisiert ist. Eine herabgesetzte Absorption ist ausgehend vom Maximum bis in den sichtbaren Bereich erkennbar, die Differenz in der Absorption wird aber mit abnehmender Wellenlänge auch geringer. Die Bandlückenabsorption ist nicht von der Mobilität beeinflusst.

Eine Erhöhung der Konzentration der freien Ladungsträger hat im ganzen Spektralbereich Änderungen in der Transmission, Reflexion und Absorption zur Folge. Insbesondere eine Verschiebung des Minimums der Reflexion und des Maximums der Absorption zu kleineren Wellenlängen und eine damit einhergehende Verschmälerung des optischen Fensters im langwelligen Spektralbereich sind erkennbar. Auch im kurzwelligen Spektralbereich sind deutliche Veränderungen erkennbar. Eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration führt zu einer Verschiebung der Absorption und Transmission in den kurzwelligen Spektralbereich („Burstein-Moss-Verschiebung“).

Zu sehr ähnlichen Rückschlüssen über den Einfluss der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität der Ladungsträger auf den Wellenlängenbereich ab 400 nm kommt auch Coutts aufgrund eines einfachen optischen Modells für TCOs [164].

Auch wenn der Vergleich der experimentellen Daten und der Simulation verdeutlicht, dass der Einfluss der thermischen Behandlung vielfältig ist, erlaubt er Rückschlüsse auf wesentliche physikalische Veränderungen, die mit der thermischen Behandlung einhergehen. So können die optischen Veränderungen im langwelligen sowie teilweise auch im sichtbaren Spektralbereich der RT-Probe auf eine Erhöhung der optisch relevanten Mobilität der Ladungsträger zurückgeführt werden. Im sichtbaren Spektralbereich ist die Absenkung der Mobilität aber vermutlich durch einen weiteren physikalischen Effekt überlagert. Einen Beitrag zur Absorption im Sichtbaren könnten durch geringe Abweichungen von der Stöchiometrie hervorgerufene intrinsische Defekte haben [160], welche insbesondere bei der RT-Probe im Ausgangszustand vorliegen und deren Dichte durch die thermische Behandlung herabgesetzt wird. Darüber hinaus könnten am kurzwelligen Ende des sichtbaren Spektrums also in der Nähe der Bandlücke auch Bandausläufer eine Rolle spielen, die in [165] mit dem Vorliegen struktureller Defekte in dünnen undotierten ZnO-Filmen in Verbindung gebracht wurden. In der benannten Veröffentlichung wurde ein geringerer Absorptionskoeffizient in diesem Spektralbereich auf eine Abnahme der Dichte dieser Defekte durch Heizprozesse zurückgeführt.

Im Zusammenhang mit den Auswirkungen einer vermuteten Absenkung von Defektdichten durch eine thermische Behandlung ist auch zu berücksichtigen, dass das ZnO:Al beim Sputterprozess zunächst eine initiale Wachstumsschicht mit kleineren Körnern und höheren Defektdichten ausbildet [49–51]. Da man bei den optischen Messungen die integralen Eigenschaften der Schicht bestimmt und die thermische Nachbehandlung die Wachstumsschicht in unterschiedlicher Weise verändern kann wie den anderen Teil der Schicht, sind Verände-

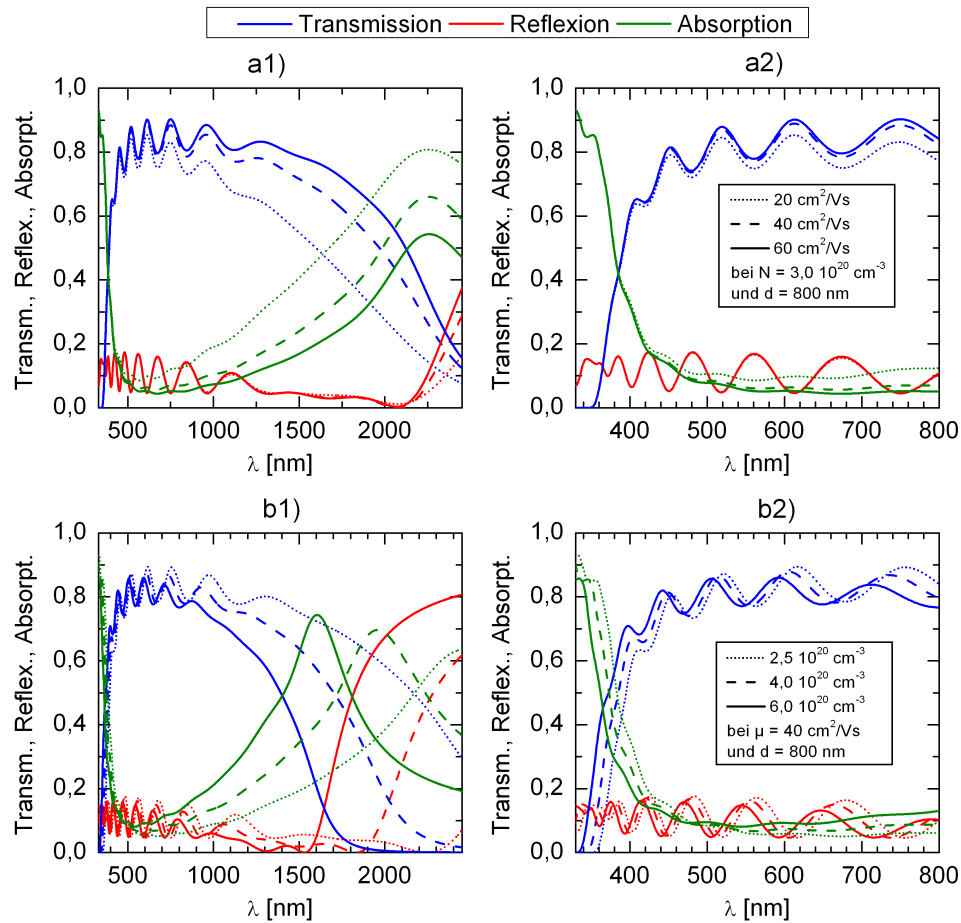


Abbildung 4.16.: Simulation der wellenlängenabhängigen optischen Eigenschaften bei Variation der Mobilität der Ladungsträger und deren Konzentration: Ausgehend von der Beschreibung der dielektrischen Funktion nach [87] und der Beschreibung der freien Ladungsträger in einem einfachen Drude-Modell sowie der Beschreibung der Bandlücke nach [163] sind die Transmission, Reflexion und Absorption für verschiedene Mobilitäten der Ladungsträger in a) und für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen in b) veranschaulicht. In a) sind die Schichtdicke (800 nm) und die Ladungsträgerkonzentration ($3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) konstant gehalten und die Mobilität mit jeweils 20/40/60 cm^2/Vs (Linienart: gestrichelt/gepunktet/kompakt) angenommen. In b) sind die Schichtdicke (800 nm) und Mobilität (40 cm^2/Vs) konstant gehalten und die Ladungsträgerkonzentration mit 2,5/4,0/6,0 $\cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (Linienart: gestrichelt/gepunktet/kompakt) angenommen. Links ist jeweils der gesamte simulierte Spektralbereich gezeigt (Teilabbildungen 1) sowie rechts hauptsächlich der sichtbare (Teilabbildungen 2).

rungen im resultierenden optischen Verhalten eventuell auch auf mehrere sich überlagernde Effekte zurückzuführen.

Vergleicht man den spektralen Verlauf der experimentellen Daten an und in der Nähe der Bandlücke mit der Simulation für verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen, so zeigen sich qualitative Unterschiede. Ist bei den Messdaten eher ein „Zusammenlaufen“ z.B. bei der Transmission an der Bandlücke vor und nach dem Heizschritt feststellbar, so erkennt man bei der Simulation vielmehr einen parallelen Verlauf. Diese Beobachtung zeigt, dass die optischen Unterschiede in diesem Spektralbereich nicht primär auf eine unterschiedliche Bandlücke, also eine durch verschiedene Ladungsträgerkonzentrationen hervorgerufene unterschiedliche Burstein-Moss-Verschiebung zurückgeführt werden können, und bestätigt somit die elektrischen Transportmessungen. Ergänzend ist aber auch anzumerken, dass eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration keineswegs eine herabgesetzte Absorption im Infraroten erklären könnte, sogar eher den gegenteiligen Effekt eines höheren Absorptionsmaximums hätte.

Die Änderung des optischen Verhaltens der 175 °C-Probe lässt ähnliche Schlüsse, wenn vielleicht auch in geringerem Umfang wie für die RT-Probe zu. Auch hier ist eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger wahrscheinlich. Lediglich das „Zusammenlaufen“ der Absorptionskurven über der Wellenlänge oberhalb des Absorptionsmaximums kann vor dem Hintergrund, dass das Maximum nicht wellenlängenverschoben ist, schwer verstanden werden.

Die optischen Messergebnisse bei der 500 °C-Probe können primär auf eine mit der thermischen Behandlung einhergehende Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden, welche dominierenden Einfluss auf die optischen Veränderungen hat. Eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration konnte hier auch durch elektrische Transportmessungen festgestellt werden.

Die spektrale Analyse der Transmission, Reflexion und Absorption verdeutlicht, dass die Verbesserung der optischen Eigenschaften, welche in Abb. 4.13 und Abb. 4.14 integral zwischen 280 und 1100 nm betrachtet sind, keineswegs nur, aber auch auf eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger zurückzuführen ist.

Eine Auftragung der durch die elektrischen Transportmessungen ermittelten Ladungsträgerkonzentration über dem Quadrat der aus der optischen Anpassung entnommenen Plasmafrequenz ist in Abb. 4.17 gezeigt. Erneut ist eine Anpassung der Datenpunkte für jede Depositionstemperatur durchgeführt. Im Vergleich zum Ausgangszustand (vgl. Abb. 4.5) werden hierbei größere Werte für die effektiven Massen ermittelt. Insgesamt differieren die Werte für die effektiven Massen zwischen den Serien auch geringer als im Ausgangszustand.⁸

⁸Es ist auffällig, dass sowohl im Ausgangszustand als auch nach der thermischen Behandlung höhere effektive Massen angenommen werden müssen, wenn die Proben einer Serie durchschnittlich höhere Ladungsträgerkonzentrationen aufzeigen. Insbesondere die 500 °C-Serie zeigt sowohl einen deutlichen Anstieg der Ladungsträgerkonzentration durch die thermische Behandlung als auch eine höhere effektive Masse. Es liegt somit grundsätzlich nahe, die Abhängigkeit der effektiven Masse von der Ladungsträgerkonzentration zu untersuchen (vgl. [43, 73]). Oft erfolgt dann die Bestimmung der effektiven Masse über den Ansatz aus Gl. (2.20), also unter der Annahme einer konstanten effektiven Masse in einem parabolischen Leitungs-

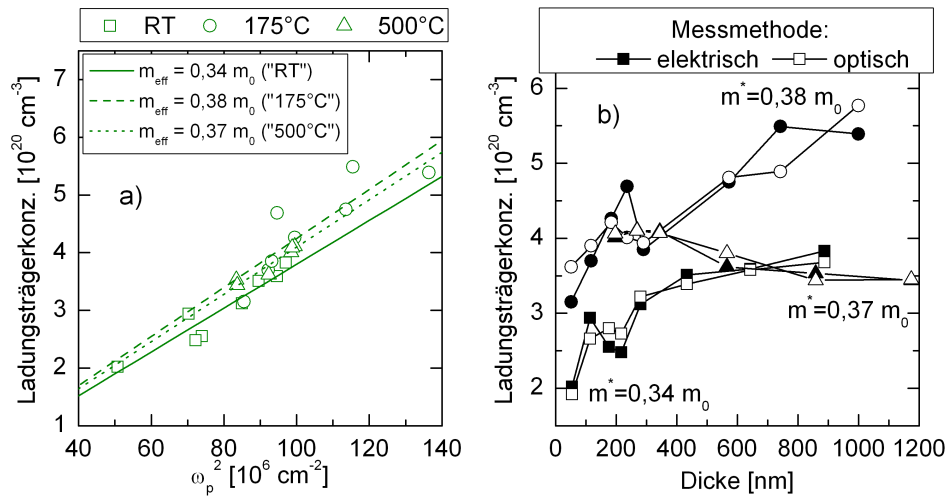


Abbildung 4.17.: Vergleich elektrischer und optischer Daten zur Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Behandlung: Darstellung der (elektrisch ermittelten) Ladungsträgerkonzentration über dem Quadrat der Plasmafrequenz (der optischen Anpassung) in a). Gezeigt sind die Daten der drei Depositionstemperaturserien sowie die lineare Anpassung für jede Depositionstemperatur. Die effektiven Massen, die den linearen Anpassungen entsprechen, sind angegeben. Bezüglich der Anpassungen ist zu beachten, dass auch der Datenpunkt (0/0) miteinbezogen wurde. Nimmt man die in a) bestimmten effektiven Massen, so erhält man die in b) gezeigten Daten für die Ladungsträgerkonzentration („optisch“), welche mit den elektrischen Daten verglichen sind. m_0 bezeichnet die Masse eines Elektrons.

4.1.3. Diskussion der Ergebnisse

Die thermische Nachbehandlung von ZnO:Al unter einer Siliumdeckschicht führt zu Verbesserungen der elektrischen und optischen Eigenschaften, welche auf thermisch induzierte physikalische Veränderungen im ZnO:Al zurückgeführt werden können. Die Verbesserungen implizieren eine potenzielle technologische Relevanz thermischer Nachbehandlungen.

Verbesserung der elektrischen Eigenschaften

Durch die thermische Behandlung unter einer Siliziumdeckschicht konnte bei allen drei bei verschiedenen Depositionstemperaturen hergestellten ZnO-Schichtdickenserien eine deutliche Verringerung des spezifischen Widerstands der ZnO:Al-Filme erreicht werden. Diese ist aber auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen. Während bei den bei Raumtemperatur und 175 °C hergestellten Proben eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger bei etwa gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration festgestellt werden konnte, zeigten die bei 500 °C hergestellten Proben sowohl eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger als auch der Ladungsträgerkonzentration.

Die höchste gemessene Mobilität von etwa $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ wurde an einer bei 175 °C hergestellten Probe mit einer Schichtdicke von etwa 1000 nm festgestellt. Hier erhöhte sich die

band und dem Nichtparabolizitätsparameter C . Für die konstante effektive Masse in einem parabolischen Leitungsband existieren in der Literatur unterschiedliche Angaben (in Elektronenmassen: 0,31 in [166], 0,27 in [167], 0,24 in [43]). Da aber an dieser Stelle nur die grundsätzliche Kompatibilität der optischen und elektrischen Untersuchungen zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration gezeigt werden sollte, um die Anwendbarkeit des hier benutzten optischen Modells zu unterstreichen, wurde auf eine weitergehende Analyse der effektiven Masse verzichtet.

Mobilität gegenüber dem Ausgangszustand, welcher eine Mobilität von $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zeigte, um etwa 80 %. Auch bei einer bei Raumtemperatur hergestellten Probe konnte bei 900 nm Schichtdicke eine Mobilität von fast $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach dem Heizschritt und somit eine Erhöhung von etwa 60 % festgestellt werden. Betrachtet man die Proben mit den höchsten Mobilitätswerten nach der thermischen Behandlung, so zeigen diese auch schon im Ausgangszustand relativ höhere Werte für die Mobilität der Ladungsträger. Zur Erzielung maximaler Werte für die Mobilität der Ladungsträger durch die thermische Behandlung ist somit im Allgemeinen ein guter Ausgangswert notwendig.

In der Regel fällt die relative Zunahme der Mobilität geringer für sehr dünne Schichten aus, was darauf hindeutet, dass die thermische Behandlung sich nicht in gleicher Weise positiv auf die elektrischen Eigenschaften der initialen Wachstumsschicht des ZnO:Al auswirkt wie bei der dieser beim Wachstum nachfolgenden Schicht. Bei den dicken Proben der Serien treten deutliche Änderungen in der Mobilität auf, jedoch werden diese nicht durch relevante Veränderungen in den strukturellen Eigenschaften begleitet, wie sie durch Röntgendiffraktometrie untersucht wurden. Insbesondere ist eine signifikante Rekristallisation durch die thermische Behandlung sehr unwahrscheinlich.

Ursachen der Verbesserung – Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger

Bei der physikalischen Einordnung der Änderungen der Mobilität der Ladungsträger ist es von zentraler Bedeutung, diese vor dem Hintergrund der dominanten Streumechanismen und somit die Mobilität auch in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration zu diskutieren. Hierbei kann im Allgemeinen aufgrund der Komplexität des elektrischen Transports und der vielfältigen Streumechanismen in ZnO:Al keine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erwartet werden. Vielmehr dient der Vergleich einer Identifizierung der dominanten Beiträge zum Streuverhalten und der Abschätzung von Veränderungen im Streuverhalten.

Darstellungen der experimentellen Ergebnisse der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration in Verbindung mit Simulationen, welche die wesentlichen Mechanismen der Streuung an ionisierten Störstellen, Korngrenzen und Phononen berücksichtigen, verdeutlichen, dass eine Abnahme der Defektdichte an den Korngrenzen als eine Ursache der Erhöhung der Mobilität sehr wahrscheinlich ist. Dabei ist die Defektdichte an den Korngrenzen im Bereich der Ladungsträgerkonzentration der hier untersuchten Serien im Allgemeinen bedeutender für die Limitierung der Mobilität als geringe Variationen der Korngröße.

Eine Beschreibung der experimentellen Daten nach der thermischen Behandlung könnte grundsätzlich auch bei Veränderung der Fitparameter im Rahmen des empirischen Modells nach Ellmer/Masetti erfolgen. Wählt man beispielsweise den Mobilitätswert für die Streuung an ionisierten Störstellen mit $65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und nimmt eine ebenfalls gegenüber dem Ausgangszustand herabgesetzte Defektdichte an den Korngrenzen in etwas geringerem Umfang an, so erhält man einen ähnlichen Verlauf der Mobilität über der Ladungsträgerkonzentration.⁹

⁹Der angesprochene Fitparameter wird als μ_{\min} bezeichnet und ist in [59] mit $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben (vgl. Tab. 2.1).

Bemerkenswerterweise übertreffen manche experimentellen Werte für die Mobilität nach der thermischen Behandlung die Limitierung nach Ellmer/Masetti bei Berücksichtigung von Streuung an ionisierten Störstellen und Phononen. Hier stellt sich die Frage, ob diese Daten besser bei Berücksichtigung der Streuung an ionisierten Störstellen nach Pisarkiewicz beschrieben werden sollten oder ob die empirisch bestimmten Einflussgrößen des Modells nach Ellmer und Masetti weiter anzupassen wären. Hierbei könnte die Differenz der Ergebnisse zwischen Ellmer und Pisarkiewicz darin begründet sein, dass z.B. in dem Fitparameter für die Streuung an ionisierten Störstellen des empirischen Modells nach Ellmer neben diesem Streumechanismus auch indirekt der Einfluss weiterer Streumechanismen berücksichtigt ist, welche nicht explizit in das Modell einfließen. Insbesondere das Ausheilen von strukturellen, elektrisch neutralen Defekten, wie beispielsweise Versetzungen, könnte hier als weiterer Effekt der thermischen Behandlung eine Rolle spielen.

Die Frage nach der Ursache der insbesondere bei den bei 500 °C hergestellten ZnO:Al-Schichten beobachtbaren Zunahme der Ladungsträgerkonzentration kann im Rahmen dieser Untersuchung nicht direkt adressiert werden. Dass diese aber primär bei einer von drei Probenreihen auftreten, wobei die weiteren Behandlungen, also z.B. die Deposition der Deckschicht und der Heizschritt, bei allen ZnO:Al-Schichten der Untersuchung identisch durchgeführt wurden, kann als Hinweis auf einen spezifischen Mechanismus dieser speziell hergestellten ZnO:Al-Schichten gedeutet werden. Zumindest erscheint eine zusätzliche extrinsische Dotierung durch das Substrat oder die Deckschicht eher unwahrscheinlich.¹⁰ Hierbei ist hervorzuheben, dass vielmehr die geringe Ladungsträgerkonzentration im Ausgangszustand als die Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Behandlung außergewöhnlich ist. Eine mögliche Ursache der Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration könnte somit die Aktivierung von Dotieratomen durch die thermische Behandlung sein, welche nach der Deposition noch in vermehrtem Umfang neutral vorliegen.

Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger und optische Verbesserungen

Dass die Erhöhung der Mobilität aber sehr wahrscheinlich nicht nur auf eine herabgesetzte Defektdichte an den Korngrenzen zurückgeführt werden kann, verdeutlichen auch die Verbesserungen der optischen Eigenschaften der Schichten der RT- und 175 °C-Serie durch die thermische Behandlung. Da im Allgemeinen davon ausgegangen wird, dass bei optischer Anregung aufgrund nur sehr geringer Auslenkungen der Elektronen keine signifikante Sensitivität für Streuung an Korngrenzen vorliegt (siehe beispielsweise [97, 168]), die optischen Verbesserungen im Sinne einer herabgesetzten Absorption insbesondere im infraroten und langwelligen sichtbaren Spektralbereich aber auf eine Erhöhung der optisch relevanten Mobilität der Ladungsträger hindeuten, liegt der Schluss nahe, auch von einer Erhöhung der Mobilität in den Kristalliten des ZnO:Al durch die thermische Behandlung auszugehen.

¹⁰Diese Schlussfolgerung gilt so allerdings auch nur für die hier durchgeführte thermische Behandlung. Heizbehandlungen unter der Siliziumdeckschicht bei niedrigeren Plateautemperaturen und geringeren Plateauzeiten (550 °C für 1 Stunde) führten in [134] zu erhöhten Ladungsträgerkonzentrationen. Somit erscheint beispielsweise auch die Dotierung durch Wasserstoff, welcher in den Deckschichten eingebaut ist, bei thermischer Behandlung im Spezialfall möglich.

Technologische Relevanz der optischen Verbesserungen

Für die Anwendung als transparente Schicht ist bedeutend, dass die Proben der RT- und 175 °C-Serie im Ergebnis eine signifikante Absenkung der integralen Absorption des Sonnenspektrums in dem für auf (poly)kristallinem Silizium basierender Photovoltaik relevanten Spektralbereich zwischen 280 und 1100 nm zeigen. Diese optischen Verbesserungen sind Folge mehrerer Effekte, wobei neben der herabgesetzten Absorption durch eine höhere Mobilität der Ladungsträger auch Effekte im kurzwelligen Spektralbereich auftreten, welche vermutlich auf eine veränderte Dichte von intrinsischen Defekten oder auf eine Veränderung der Bandausläufer zurückzuführen sind. Bezieht man die elektrischen Eigenschaften in die Betrachtung mit ein, so zeigt ein Vergleich von Proben mit gleichem Schichtwiderstand vor und nach der thermischen Behandlung eine noch deutlichere Differenz in den optischen Eigenschaften. Bei gleichem Schichtwiderstand ist es also möglich, eine ZnO:Al-Schicht des Ausgangszustands durch eine dünnere, thermisch behandelte ZnO:Al-Schicht zu ersetzen, wodurch neben den verbesserten Mobilitätseigenschaften als zweiter Effekt eine verringerte Schichtdicke zu einer Verbesserung der optischen Eigenschaften beiträgt.

4.2. Thermische Nachbehandlung industriell hergestellter ZnO:Al-Schichten

Dieses Unterkapitel zeigt die Übertragbarkeit der thermischen Nachbehandlung zur Verbesserung insbesondere der elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al, welches in einem DC-Sputterprozess großflächig in einer industriellen Sputteranlage und auf industriellem Floatglas deponiert wurde (Serie II aus Tab. 3.1).

Charakterisierung des Ausgangszustands

Im Ausgangszustand weisen die betrachteten ZnO:Al-Filme einen Schichtwiderstand von etwa $6,0 \, \Omega$ bei etwa 900 nm Filmdicke, also somit einen spezifischen Widerstand von $5,5 \cdot 10^{-4} \, \Omega \text{cm}$ auf. Die Ladungsträgerkonzentration beträgt $4,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und die Mobilität der freien Ladungsträger etwa $27 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Die optischen Transmissions- und Reflexionseigenschaften sind in Abb. 4.18 a) gezeigt und weisen das durch Interferenzen im Bereich des optischen Fensters, Bandlückenabsorption im kurzwelligen Spektralbereich sowie Plasmaabsorption im langwelligen Spektralbereich charakteristische optische Verhalten einer transparenten und leitfähigen ZnO:Al-Schicht auf.

Das in Abb. 4.18 b) gezeigte Röntgendiffraktogramm zeigt eine Dominanz des (002)-Röntgenreflexes bei etwa $34,3^\circ$ und der höheren Ordnung (004) bei etwa $72,4^\circ$ und verdeutlicht somit das c-Achsen-orientierte Wachstum der ZnO:Al-Schichten senkrecht zum Substrat. Darüber hinaus erkennt man einen kleinen Beitrag des (101)-Reflexes bei etwa $36,1^\circ$. Ein weiterer Beitrag bei etwa $37,3^\circ$ kann hingegen nicht auf Zinkoxid zurückgeführt werden. Dieser wird in [169] mit der Existenz von ZnAl_2O_4 in Verbindung gebracht.

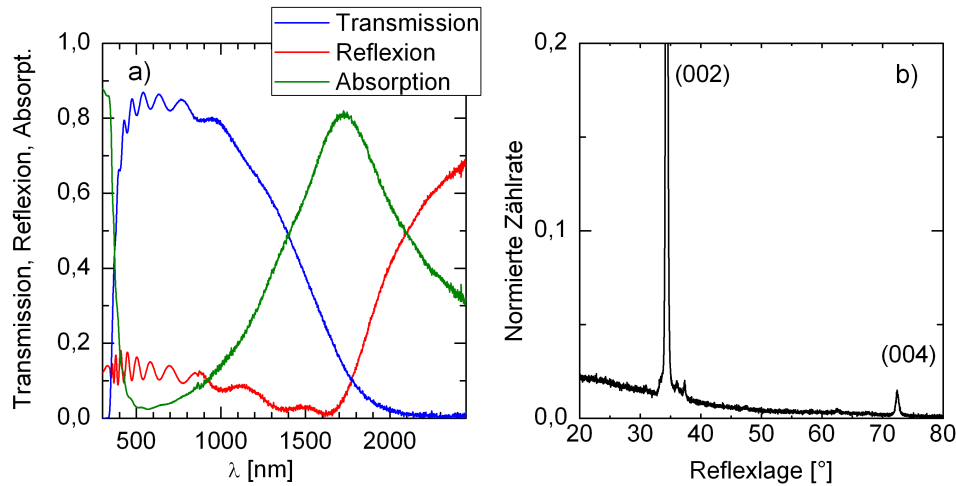


Abbildung 4.18.: Optische und strukturelle Charakterisierung der ZnO:Al-Filme im Ausgangszustand: a) Gezeigt ist die wellenlängenabhängige Transmission, Reflexion und Absorption im Bereich von 300 bis 2450 nm. b) Darstellung des Difraktogramms mit einer auf eins normierten Zählrate in dem Teilbereich 0–0,2.

Thermische Nachbehandlung zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften

Die Untersuchung des Einflusses der thermischen Nachbehandlung nach der Deposition von Siliziumdeckschichten (a-Si:H(P)) von etwa 50 nm Dicke erfolgt in Abhängigkeit von der Plateautemperatur und der Plateauzeit des Heizschrittes, wobei die Plateautemperatur durch eine konstante Steigerung der Temperatur angefahren wurde.¹¹ Ergebnisse der elektrischen Transportmessungen nach der thermischen Behandlung bei Verbleib der Siliziumdeckschicht auf dem ZnO sind in Abb. 4.19 für eine Variation der Plateautemperatur zwischen 250 und 600 °C für eine konstante Plateauzeit von 6 Stunden gezeigt. Ab einer Plateautemperatur von 350 °C zeigen die Schichten nach der thermischen Behandlung eine signifikante Zunahme sowohl der Ladungsträgerkonzentration als auch der Mobilität der Ladungsträger. Eine höhere Plateautemperatur hat hierbei in der Regel eine höhere Ladungsträgerkonzentration zur Folge. Plateautemperaturen bei 550–600 °C führen zu Ladungsträgerkonzentrationen um $6 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und somit zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration um knapp $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Die Mobilität der Ladungsträger in den ZnO:Al-Schichten steigt durch die thermische Behandlung zunächst mit steigender Temperatur und erreicht einen maximalen Wert von $49 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 475 °C. Plateautemperaturen zwischen 475–525 °C führen zu Mobilitäten über $45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, bei Temperaturen über 525 °C kommt es zu einem Absinken der Mobilität über der Temperatur, sie verbleibt aber auf erhöhtem Niveau. Vergleicht man den spezifischen Widerstand der bei 500 °C geheizten Probe mit dem Ausgangszustand, so führt die thermische Behandlung zu einem spezifischen Widerstand von etwa $2,3 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ und somit zu einer Reduzierung desselben um über 50 %.

Die Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von einer Variation der Plateauzeit zwischen 0–36 Stunden bei konstanter Plateautemperatur von 500 °C ist in Abb. 4.20 veran-

¹¹Siehe Details in Abschnitt 3.3.1.

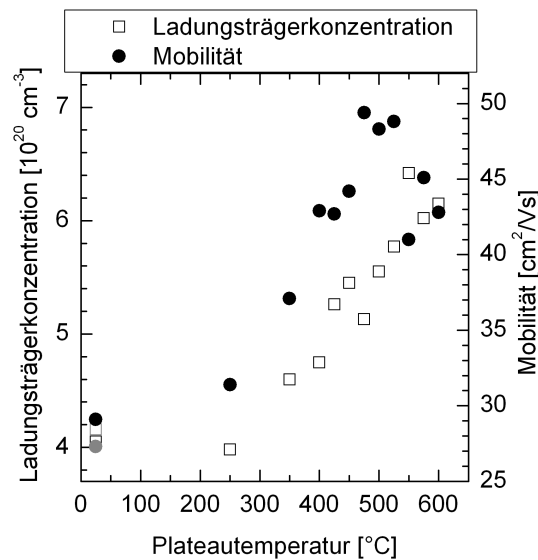


Abbildung 4.19.: Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger über der Plateautemperatur: Die grauen Symbole symbolisieren die elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al im Ausgangszustand. Die elektrischen Eigenschaften mit Siliziumdeckschicht ohne thermische Behandlung sind bei einer Plateautemperatur von 25 °C dargestellt.

schaulich. Hierbei symbolisiert eine Plateauzeit von null Stunden eine thermische Behandlung, bei der an den Aufheizvorgang unmittelbar die Abkühlung der Probe folgt. Während die höchste Ladungsträgerkonzentration bei der am längsten geheizten Probe festzustellen ist, ist die höchste Mobilität nach 6 Stunden Plateauzeit mit $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu dokumentieren. Längere Plateautemperaturen haben etwas geringere Mobilitäten zur Folge. Grundsätzlich ist aber festzustellen, dass auch kurze Plateauzeiten schon zu wesentlichen Änderungen in der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität der Ladungsträger führen und die Variation beider Größen über der Plateauzeit gering ist.

Einordnung der Ergebnisse

Bei Anpassung der Parameter der thermischen Behandlung ist eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auch bei industriell hergestelltem ZnO:Al auf Floatglas erzielbar, wobei sowohl eine Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger als auch eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auftritt. Für hohe Mobilitäten optimierte Parameter sind eine Plateautemperatur um 500 °C und eine Plateauzeit von etwa 6 Stunden.

Auch wesentlich kürzere Plateauzeiten liefern ähnliche Verbesserungen, eine bedeutende Rolle kommt insbesondere der Plateautemperatur zu. Hierbei ist aber anzumerken, dass die Plateauzeit stets über eine mehrstündige Temperaturrampe mit konstanter Temperatursteigerung angefahren wurde, also auch Heizbehandlungen mit kurzen Plateauzeiten entsprechen faktisch vielstündigen Heizprozessen.

Dass die Mobilität nicht über knapp $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gesteigert werden konnte, muss nicht zwangsläufig als ein Indiz eines Versagens der Diffusionsbarriere und einer aus dem Substrat stammenden Kontamination gedeutet werden, sondern kann auch lediglich vor dem

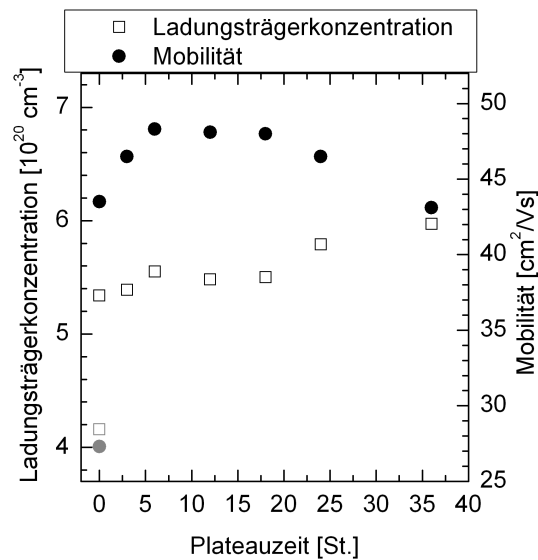


Abbildung 4.20.: Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Plateauzeit in Stunden (St.) bei einer Plateautemperatur von 500 °C: Die grauen Symbole symbolisieren die elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al im Ausgangszustand. Die elektrischen Eigenschaften einer thermischen Behandlung, bei welcher an den Aufheizvorgang unmittelbar die Abkühlung der Probe folgt, sind für eine Plateautemperatur von null Stunden eingezeichnet.

Hintergrund des Anstiegs der Ladungsträgerkonzentration gedeutet werden. Da aber in [5] sehr hohe Mobilitäten von über $60 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei hohen Ladungsträgerkonzentrationen über $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ nachgewiesen werden konnten, ist ein negativer Einfluss von durch die thermische Behandlung in das ZnO diffundierenden Verunreinigungen aus dem Substrat in Anbetracht mehrstündiger Heizprozesse nicht unwahrscheinlich.

Im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 gezeigten Ergebnissen tritt bei dem hier untersuchten ZnO:Al durch die thermische Behandlung unter einer Siliziumdeckschicht generell eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auf. Es liegt somit zunächst nahe, auf einen Einfluss der unterschiedlichen Glassubstrate zu schließen. Relativierend muss aber angeführt werden, dass der hier durchgeführte Heizschritt bei geringeren Plateautemperaturen und kürzeren Plateauzeiten als in Kapitel 4.1 durchgeführt wurde und somit keine direkte Vergleichbarkeit gegeben ist. Sowohl Einflüsse von Wasserstoff aus der Deckschicht als auch ohne weitere externe chemische Einflüsse im ZnO:Al auftretende Veränderungen der Konzentration aktivierter extrinsischer oder intrinsischer Defekte können somit nicht ausgeschlossen werden.

4.3. Gezielte Beeinflussung der elektrischen und optischen Eigenschaften durch eine mehrstufige thermische Behandlung

Durch einen mehrstufigen Heizprozess ist es möglich, die elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al innerhalb bestimmter Grenzen gezielt zu variieren. Hierbei werden in

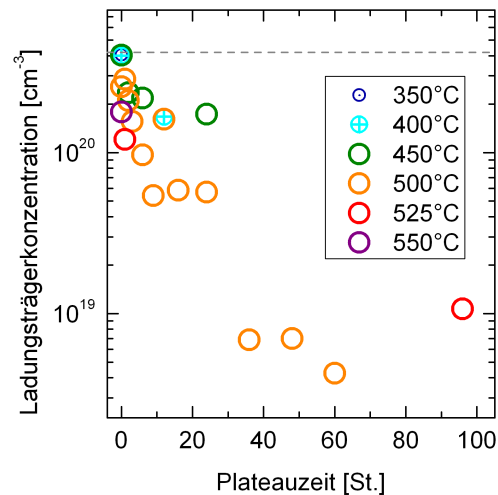


Abbildung 4.21.: Thermische Degradation der ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit der Plateauzeit für verschiedene Plateautemperaturen: Gezeigt ist die Ladungsträgerkonzentration der Schichten nach der thermischen Degradation. Die Ladungsträgerkonzentration des Ausgangszustands ist durch eine graue gestrichelte Linie symbolisiert. Eine Plateauzeit von null Stunden veranschaulicht Heizprozesse, bei denen an den Aufheizvorgang unmittelbar der Abkühlvorgang anschließt.

einem ersten Heizschritt die ZnO:Al-Filme ohne schützende Deckschicht einer thermischen Behandlung ausgesetzt, hiernach erfolgen eine Deposition von a-Si:H(P)-Deckschichten von etwa 50 nm Dicke und ein zweiter Heizschritt. Bei dem behandelten ZnO:Al handelt es sich um das gleiche Material wie in Kapitel 4.2 (siehe auch Serie II Tab. 3.1).

4.3.1. Degradation der Ladungsträgerkonzentration durch einen 1. Heizschritt

Während des ersten Heizschrittes werden die ZnO:Al-Schichten Plateautemperaturen zwischen 350 und 550 °C für Zeitspannen zwischen null und 96 Stunden ausgesetzt. Hierdurch tritt eine thermische Degradation der Schichten im Sinne einer Reduzierung der Konzentration der freien Ladungsträger auf. In Abb. 4.21 ist die thermische Degradation der Ladungsträgerkonzentration in Abhängigkeit von der Plateauzeit für verschiedene Plateautemperaturen gezeigt. In der Regel führen höhere Plateautemperaturen bei gleicher Plateauzeit zu einer stärker ausgeprägten Degradation der Ladungsträgerkonzentration, ebenso längere Plateauzeiten bei gleicher Plateautemperatur.

Einen Überblick über die elektrischen Eigenschaften der einzelnen Proben nach der thermischen Degradation gibt Tab. 4.1, in der die einzelnen Proben im Ausmaß ihrer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration gegenüber dem Ausgangszustand aufsteigend nummeriert sind.¹² Im Ergebnis wurden so ZnO:Al-Filme mit spezifischen Widerständen zwischen 10^{-4} bis $10^{-1} \Omega\text{cm}$ hergestellt, bei denen auch die Ladungsträgerkonzentration um mehrere Größenordnungen variiert.

¹²Die Nummern dienen auch im Fortgang des Unterkapitels der eindeutigen Zuordnung.

Tabelle 4.1.: Elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten nach den einzelnen Heizschritten: Die Proben sind im Ausmaß ihrer Abnahme der Ladungsträgerkonzentration nach dem 1. Heizschritt gegenüber dem Ausgangszustand aufsteigend nummeriert. Der Ausgangszustand ist mit der Ziffer „0“ benannt. Die elektrischen Eigenschaften nach dem 1. Heizschritt stehen vor dem Schrägstrich, die nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht hinter dem Schrägstrich.

Nr.	T [°C]	Zeit [St.]	N_e [cm ⁻³]	μ [cm ² /Vs]	ρ [Ωcm]
0	-	-	$4,2/5,6 \cdot 10^{20}$	27/48	$5,5/2,3 \cdot 10^{-4}$
1	350	0	$4,0/5,5 \cdot 10^{20}$	31/47	$5,0/2,4 \cdot 10^{-4}$
2	450	0	$4,0/5,6 \cdot 10^{20}$	33/46	$4,7/2,4 \cdot 10^{-4}$
3	400	0	$4,0/5,5 \cdot 10^{20}$	34/47	$4,6/2,4 \cdot 10^{-4}$
4	500	1	$2,9/3,5 \cdot 10^{20}$	29/50	$7,6/3,6 \cdot 10^{-4}$
5	500	0	$2,6/3,9 \cdot 10^{20}$	24/49	$1,0/3,3 \cdot 10^{-3}$
6	450	2	$2,4/4,0 \cdot 10^{20}$	24/50	$1,1/3,1 \cdot 10^{-3}$
7	450	6	$2,2/3,7 \cdot 10^{20}$	23/47	$1,2/3,6 \cdot 10^{-3}$
8	500	2	$2,1/3,9 \cdot 10^{20}$	24/43	$1,3/3,7 \cdot 10^{-3}$
9	550	0	$1,8/2,7 \cdot 10^{20}$	20/56	$1,8/4,2 \cdot 10^{-3}$
10	450	24	$1,7/3,0 \cdot 10^{20}$	19/49	$1,9/4,2 \cdot 10^{-3}$
11	400	12	$1,7/3,5 \cdot 10^{20}$	19/50	$1,9/3,6 \cdot 10^{-3}$
12	500	12	$1,6/2,2 \cdot 10^{20}$	18/54	$2,2/5,3 \cdot 10^{-3}$
13	500	3	$1,6/3,1 \cdot 10^{20}$	20/52	$2,0/3,9 \cdot 10^{-3}$
14	525	1	$1,2 \cdot 10^{20} / -$	15/-	$3,5 \cdot 10^{-3} / -$
15	500	6	$9,7 \cdot 10^{19} / 2,1 \cdot 10^{20}$	15/55	$4,2 \cdot 10^{-3} / 5,3 \cdot 10^{-4}$
16	500	16	$5,8 \cdot 10^{19} / 1,3 \cdot 10^{20}$	8/55	$1,3 \cdot 10^{-2} / 8,9 \cdot 10^{-4}$
17	500	24	$5,7 \cdot 10^{19} / 1,4 \cdot 10^{20}$	13/58	$8,8 \cdot 10^{-3} / 7,7 \cdot 10^{-4}$
18	500	9	$5,4 \cdot 10^{19} / 1,5 \cdot 10^{20}$	9/57	$1,2 \cdot 10^{-2} / 7,2 \cdot 10^{-4}$
19	525	96	$1,1/5,9 \cdot 10^{19}$	3/51	$1,9 \cdot 10^{-1} / 2,1 \cdot 10^{-3}$
20	500	48	$7,0 \cdot 10^{18} / 8,3 \cdot 10^{19}$	4/54	$2,2 \cdot 10^{-1} / 1,4 \cdot 10^{-3}$
21	500	36	$6,9 \cdot 10^{18} / 8,9 \cdot 10^{19}$	3/53	$3,2 \cdot 10^{-1} / 1,3 \cdot 10^{-3}$
22	500	60	$4,3 \cdot 10^{18} / 7,6 \cdot 10^{19}$	4/54	$3,5 \cdot 10^{-1} / 1,5 \cdot 10^{-3}$

4.3.2. Verbesserung der elektrischen Eigenschaften durch einen 2. Heizschritt unter einer Siliziumdeckschicht

Nach einer auf die thermische Degradation folgenden Deposition der Siliziumdeckschicht werden die Proben erneut einem Heizschritt unterzogen („2. Heizschritt“). Hierbei wird eine einheitliche thermische Behandlung bei einer Plateautemperatur von 500 °C bei 6 Stunden Plateauzeit angewandt, welche bei der in Kapitel 4.2 gezeigten Untersuchung zu einer deutlichen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften geführt hat. Die Ergebnisse

der elektrischen Transportmessungen nach dem 2. Heizschritt sind in Tab. 4.1 ebenso wiedergegeben. Es zeigt sich eine deutliche Verbesserung der elektrischen Eigenschaften im Sinne einer Erhöhung sowohl der Ladungsträgerkonzentration als auch der Mobilität der Ladungsträger. Generell ist eine Mobilität über $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei den Filmen mit einer Ladungsträgerkonzentration kleiner als $3,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ feststellbar. Die größte gemessene Mobilität von $58 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zeigt die Probe Nr. 17 bei einer Ladungsträgerkonzentration von $1,4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Somit ist der spezifische Widerstand dieser Probe durch die thermische Behandlung unter der Siliziumdeckschicht von etwa 90 auf $8 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ gesunken. Noch deutlichere relative Veränderungen des spezifischen Widerstands zeigen sich bei Proben mit stärker herabgesetzter Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Degradation. In etwa der spezifische Widerstand des ZnO:Al im Ausgangszustand wird von der Probe Nr. 12 bei einer niedrigeren Ladungsträgerkonzentration von $2,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und einer höheren Mobilität von $54 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ erreicht.

In der Tendenz zeigen ZnO:Al-Schichten, deren Ladungsträgerkonzentration durch den ersten Heizschritt stärker degradiert wurde, auch eine geringere Ladungsträgerkonzentration nach dem zweiten Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht. Die absolute Änderung der Ladungsträgerkonzentration zwischen dem 2. und dem 1. Heizschritt ist in Abb. 4.22 dargestellt. Die Zunahme der Ladungsträgerkonzentration durch den 2. Heizschritt beträgt minimal $0,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und maximal etwa knapp $2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, wobei in der Tendenz höhere Werte bei einem höheren Ausgangswert der Ladungsträgerkonzentration festgestellt werden können. Betrachtet man ergänzend ausgehend vom thermisch degradierten Zustand an ausgesuchten Proben auch einen alternativen 2. Heizschritt von 6 Stunden bei 450°C (Werte nicht tabelliert), so ergibt sich ein ähnliches Bild. In der Regel steigt die Ladungsträgerkonzentration um etwa $0,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ bis $1,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, bei zwei Proben von insgesamt acht ist aber auch eine Erhöhung von lediglich knapp $0,2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ festzustellen.

Der Verlauf der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration ist in Abb. 4.23 sowohl für den Zustand nach thermischer Degradation als auch nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht gezeigt. Gleiche Zahlen symbolisieren hierbei gleiche Proben und entsprechen der Nummer in Tab. 4.1. Um eine Lesbarkeit der Daten zu ermöglichen, sind nicht alle Datenpunkte eingetragen. Ergänzend sind auch die Ergebnisse nach dem alternativen 2. Heizschritt von 6 Stunden bei 450°C gezeigt.

Während nach der thermischen Degradation der Ladungsträgerkonzentration die elektrischen Transportmessungen an den ZnO:Al-Filmen eine Abnahme der Mobilität bei sinkender Ladungsträgerkonzentration aufzeigen, ist die Mobilität nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht durch einen anderen Verlauf über der Ladungsträgerkonzentration gekennzeichnet. Hier steigt die Mobilität tendenziell bei sinkender Ladungsträgerkonzentration, zumindest bis etwa $1,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Da die Streuung an ionisierten Störstellen und die Streuung an Korngrenzen, welche beide als wesentliche Streumechanismen in ZnO:Al vermutet werden (vgl. Abschnitt 2.1.2), ein unterschiedlicher Verlauf der Mobilität über der Ladungsträgerkonzentration auszeichnet, legen die experimentellen Ergebnisse nahe zu untersuchen, inwieweit das beobachtete unterschiedliche Mobilitätsverhalten auf eine unterschiedlich starke Ausprägung dieser Streumechanismen vor und nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht hindeutet.

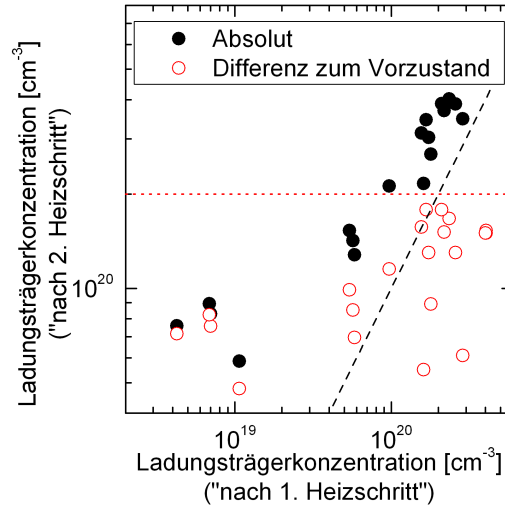


Abbildung 4.22.: Ladungsträgerkonzentration nach dem 2. Heizschritt in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Degradation („1. Heizschritt“): Gezeigt sind die Absolutwerte der Ladungsträgerkonzentration nach dem 2. Heizschritt in schwarz sowie die Differenz zum Zustand nach dem 1. Heizschritt in rot. Die rote Linie veranschaulicht die obere Grenze der Ladungsträgerzunahme, die schwarze gibt das Verhalten der Ladungsträgerkonzentration an, würde sie sich durch den 2. Heizschritt nicht ändern.

In Abb. 4.24 ist vor diesem Hintergrund die Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration für den Zustand nach thermischer Degradation sowie nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht zusammen mit simulierten Verläufen für die Mobilität gezeigt. Unter der Annahme einer Korngröße von 50 nm ist ausgehend von der Beschreibung von Ellmer/Masetti (vgl. Abschnitt 2.1.2) die sich ergebende Mobilität aus der Überlagerung von Streuung an ionisierten Störstellen, Korngrenzen und Phononen für insgesamt sechs verschiedene Defektdichten an den Korngrenzen dargestellt. Für eine spezielle Defektdichte an den Korngrenzen ist auch der sich im Rahmen des Modells von Ellmer/Masetti ergebende Verlauf der Mobilität bei einer Veränderung des Fitparameters der Streuung an ionisierten Störstellen von $55 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ auf $65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gezeigt.¹³

Darüber hinaus ist die Mobilitätslimitierung der Korngrenzenstreuung für einen Spezialfall sowie auch für Streuung an ionisierten Störstellen und Phononen ohne Korngrenzenstreuung nach Ellmer/Masetti gezeigt. Ergänzend dargestellt ist der Verlauf, wenn die ionisierte Störstellenstreuung nach Pisarkiewicz beschrieben wird.

Zumindest im Bereich $0,5\text{--}4,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ liegen die Werte für die Mobilität nach dem 2. Heizschritt nahe dem Mobilitätslimit nach Ellmer/Masetti bei nicht vorhandener Korngrenzenstreuung, sind sogar leicht höher als dieses. Eine Berücksichtigung der Korngrenzenstreuung führt allerdings bei der Annahme einer relativ geringen Defektdichte von beispielsweise $N_t = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ im Ladungsträgerkonzentrationsbereich, in dem Messdaten vorliegen, lediglich zu einer geringen Änderung des Kurvenverlaufs. Andererseits liegen die experimentellen Daten deutlich unter dem nach Pisarkiewicz errechneten Kurvenver-

¹³Es handelt sich um den Wert μ_{\min} aus Tab. 2.1.

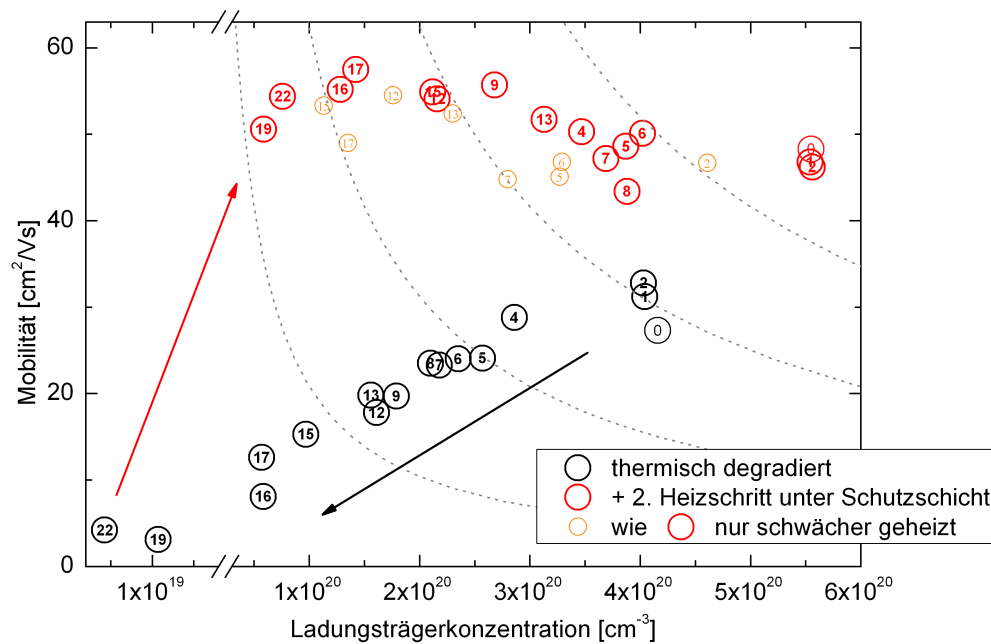


Abbildung 4.23.: Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach thermischer Degradation sowie nachfolgendem 2. Heizschritt: Die schwarz umrandeten Nummern symbolisieren den Zustand nach der thermischen Degradation, die roten den nach nachfolgendem 2. Heizschritt (6 Stunden bei 500 °C) unter der Siliziumdeckschicht (vgl. Tab. 4.1). Werte der nicht thermisch degradierten ZnO:Al-Schicht sind mit der Nummer „0“ gekennzeichnet – in schwarz vor und in rot nach der thermischen Behandlung unter der Siliziumdeckschicht. Nummern in orange symbolisieren die Ergebnisse nach einem alternativen 2. Heizschritt mit 6 Stunden bei 450 °C. Zur Veranschaulichung geben die grau gestrichelten Linien Verläufe eines konstanten spezifischen Widerstands in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration an. Die Kurven sind eingezeichnet für $30/10/5/3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

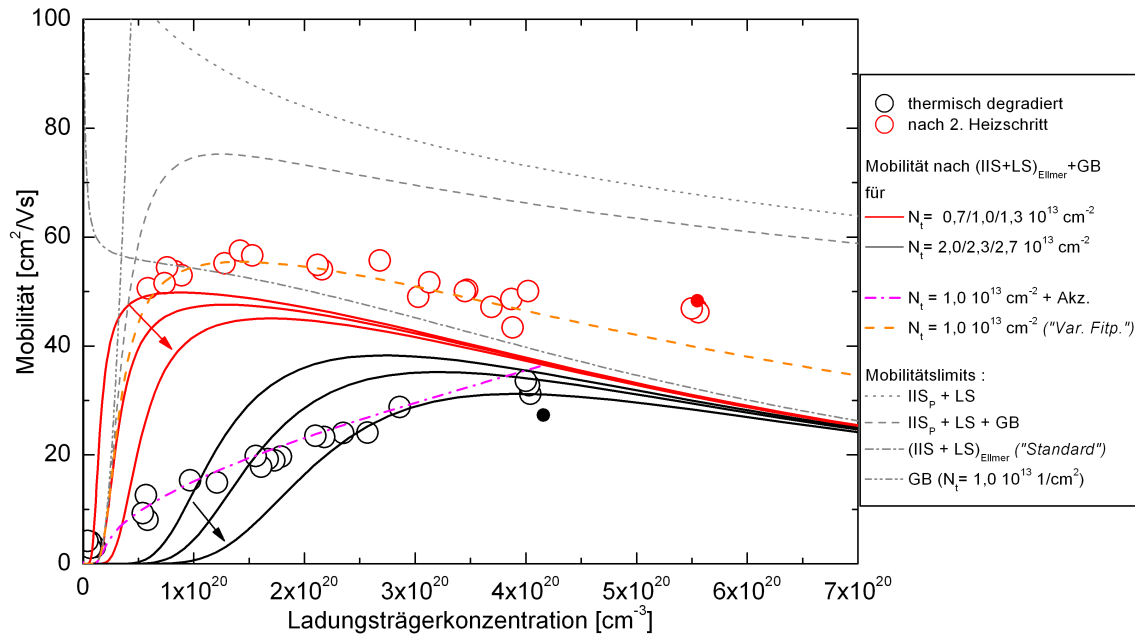


Abbildung 4.24.: Darstellung der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach thermischer Degradation (schwarze Kreise) sowie nachfolgendem 2. Heizschritt (rote Kreise). Der Ausgangszustand ist zur Abgrenzung vollfarbig dargestellt (schwarz vor thermischer Behandlung, rot nach dem Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht). Neben den experimentellen Daten sind verschiedene simulierte Verläufe gezeigt. Die roten und schwarzen Linien zeigen den erwarteten Verlauf der Mobilität bei Berücksichtigung von Streuung an ionisierten Störstellen (IIS) und Phononen (LS) nach Ellmer und Masetti $(IIS+LS)_{Ellmer}$ sowie Korngrenzen (GB, nach Seto) für verschiedene Defektdichten an den Korngrenzen. Die Pfeile zeigen die Richtung des Versatzes der Kurven mit steigender Defektdichte an den Korngrenzen. In orange gezeigt ist der erwartete Verlauf für $N_t = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ an den Korngrenzen bei Variation eines Fit-Parameters im Modell nach Ellmer/Masetti ($\mu_{min} = 65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). Die magentafarbene Kurve zeigt einen erwartbaren Verlauf bei Vorliegen von kompensierenden Akzeptoren als zusätzliche Streuzentren unterhalb der Konzentration des Ausgangszustands. Darüber hinaus sind verschiedene Mobilitätsbeiträge und -limitierungen veranschaulicht. IIS_p bezeichnet die Berücksichtigung der ionisierten Störstellen nach Pisarkiewicz. Die Korngröße wurde generell mit 50 nm angenommen.

lauf selbst bei Berücksichtigung von Korngrenzenstreuung mit einer Defektdichte von nur $N_t = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$.

Auch wenn die experimentellen Daten sich somit nur eingeschränkt im Rahmen des dargestellten Modells beschreiben lassen, kann der Vergleich der experimentellen mit den simulierten Mobilitätsverläufen als Hinweis dafür angesehen werden, dass nach dem 2. Heizschritt eine geringere Defektdichte an den Korngrenzen als im Ausgangszustand vorliegt und die Mobilität der Ladungsträger wesentlich durch Streuung an ionisierten Störstellen dominiert wird.

Dass sich die experimentellen Daten insbesondere gut im Rahmen des Modells von Ellmer/Masetti bei Erhöhung eines Fitparameters beschreiben lassen, der einen Beitrag für die Mobilität in den dotierten Kristalliten darstellt, kann als Indiz dafür angesehen werden, dass die Auswirkungen der thermischen Behandlung nicht nur auf einen Effekt an den Korngrenzen beschränkt sein könnten.

Betrachtet man den Verlauf der Mobilität über der Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Degradation, so könnte dieser durch eine generell höhere Defektdichte an den Korngrenzen beschrieben werden. Hierbei zeigt der Vergleich mit den simulierten Kurven, dass auch hier eine mit der thermischen Behandlung zunehmende Abnahme der Defektdichte an den Korngrenzen angenommen werden muss, die Defektdichte verbleibt aber auf insgesamt relativ hohem Niveau.

Eine alternative Erklärung für den Verlauf der Mobilität nach der thermischen Degradation der Ladungsträgerkonzentration könnten eine Existenz und Zunahme von kompensierenden Defekten mit steigender Degradation während des 1. Heizschritts sein. Über einfach geladene Aluminiumdotanden, welche für die Ladungsträgerkonzentration im Ausgangszustand verantwortlich sind, wären dann weitere ionisierte Störstellen zu berücksichtigen. Zur Veranschaulichung ist hierfür in Abb. 4.24 der Kurvenverlauf für die Annahme gezeigt, dass unterhalb der Ladungsträgerkonzentration des Ausgangszustands zunehmend Akzeptoren mit einer Ladungszahl von 2 entstehen, welche als zusätzliche Streuzentren wirken.¹⁴ Hierbei wurde die Anzahl der positiven Aluminiumstreuzentren konstant gleich dem Ausgangszustand gehalten und Korngrenzenstreuung bei einer geringen Defektdichte von $N_t = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ angenommen. Die Korngrenzenstreuung wäre also gegenüber dem Ausgangszustand deutlich herabgesetzt. In dieser Argumentation wäre die Absenkung der Defektdichte an den Korngrenzen also rein thermisch bedingt und demnach auch schon nach dem ersten Heizschritt deutlich herabgesetzt, da dieser bei in der Regel nicht deutlich geringeren Plateautemperaturen und mitunter für deutlich längere Plateauzeiten angewendet wurde. Letztlich kann diese Argumentation aber nicht überzeugen, da ihr zufolge der gänzlich andere Verlauf der Mobilität nach dem 2. Heizschritt und allgemein die Veränderung der Messwerte vor und nach dem 2. Heizschritt nicht verständlich werden.

Demgegenüber ist es wahrscheinlicher, dass Aluminiumatome während des ersten Heizschritts durch Eindiffusion von Restsauerstoff aus der Gasumgebung oxidieren. Hiermit wäre sowohl eine Abnahme der Ladungsträgerkonzentration und Abnahme der Konzentration der ionisierten Störstellen verbunden. Auch in der Literatur wird die Degradation der Ladungsträgerkonzentration von ZnO:Al bei thermischer Behandlung in der Regel auf

¹⁴Zinkvakanzten kämen als mögliche Defekte in Frage.

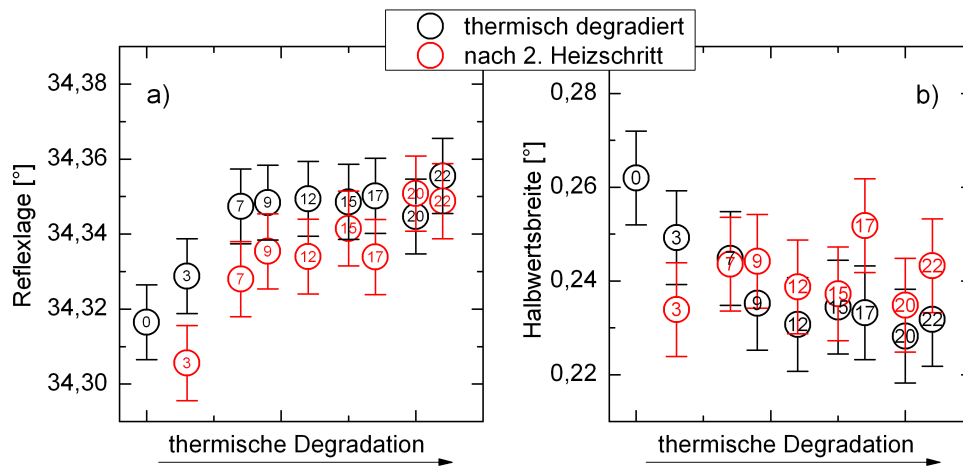


Abbildung 4.25.: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie nach der thermischen Degradation sowie nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht: Gezeigt ist die Reflexlage im 2θ -Diffraktogramm in a), sowie die Halbwertsbreite in b). Die Zahlen symbolisieren die Proben gemäß der in Tab. 4.1 eingeführten Bezeichnung. Der Ausgangszustand wird durch die Nummer „0“ gekennzeichnet.

die direkte Wechselwirkung mit umgebendem Sauerstoff zurückgeführt [48, 170, 171]. In dieser Argumentation müsste der 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht diese Oxidation zum Teil wieder rückgängig machen. Da beim 2. Heizschritt die Wechselwirkung des ZnO:Al mit dem Sauerstoff in der Gasumgebung durch die Deckschicht unterbunden wird und in Kapitel 5 gezeigt wird, dass sich bei thermischer Behandlung eine Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche vollzieht, erscheint diese Annahme berechtigt. Dass die Defektdichte an den Korngrenzen in diesem Modell erst nach dem 2. Heizschritt deutlich herabgesetzt ist, kann als Indiz dafür gedeutet werden, dass die Eindiffusion des Sauerstoffs auch bedeutend für die Defektdichte an den Korngrenzen ist.

Die strukturellen Eigenschaften der ZnO:Al-Filme wurden nach der thermischen Degradation sowie nach dem 2. Heizschritt mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. In beiden Fällen zeigen die Filme wie im Ausgangszustand eine starke Dominanz des (002)-Reflexes im Diffraktogramm, dessen Lage und Halbwertsbreite durch Anpassung bestimmt wurden und in Abb. 4.25 dargestellt sind. Nach der thermischen Degradation zeigt sich eine geringfügige Zunahme des Werts der Reflexlage für stärkere thermische Behandlungen und an manchen Proben eine geringfügige Abnahme der Halbwertsbreite. Unterschiede zwischen dem Zustand nach thermischer Degradation und dem Zustand nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht sind im Allgemeinen nicht feststellbar.

Die optischen Eigenschaften ausgesuchter ZnO:Al-Schichten wurden durch Transmissions- und Reflexionsmessungen nach der thermischen Degradation bestimmt und sind in Abb. 4.26 gezeigt. Man erkennt eine Erhöhung der Transparenz im langwelligen Spektralbereich und eine dazu korrespondierende Verschiebung des Maximums der Absorption zu größeren Wellenlängen mit steigender thermischer Degradation. Übereinstimmend mit den elektrischen Transportmessungen verdeutlicht diese Beobachtung die Abnahme der Ladungsträgerkonzentration in den Schichten. Im beobachteten Spektralbereich zwischen 300 und 2450 nm

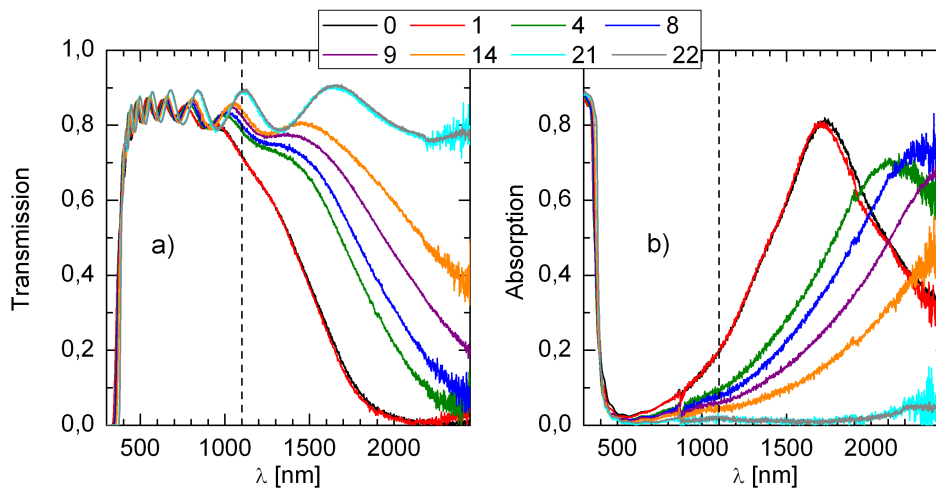


Abbildung 4.26.: Wellenlängenabhängige Transmission und Absorption ausgesuchter thermisch degradierter Proben: Gezeigt ist die Transmission in a) und die aus Transmission und Reflexion errechnete Absorption in b) im Bereich zwischen 300 und 2450 nm. Die verschiedenen Nummern kennzeichnen die thermische Degradation gemäß Tab. 4.1. Die Nummer „0“ symbolisiert den Ausgangszustand. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Wellenlänge von 1100 nm.

ist kein Unterschied zwischen den Proben feststellbar, welche 36 und 60 Stunden bei 500 °C geheizt wurden.

Korrespondierend zeigt Abb. 4.27 die optischen Eigenschaften der entsprechenden Proben nach dem 2. Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht und einem nachfolgenden trocken-chemischen Ätzschritt zur Entfernung des Siliziums. Auch hier sind die Unterschiede in der Transmission und Absorption im Wesentlichen gut im Rahmen einer erneut veränderten Ladungsträgerkonzentration zu deuten, welche die Gestalt der Spektren dominiert. Übereinstimmend mit den elektrischen Transportmessungen zeigen die optischen Messungen, dass durch die thermische Behandlung unter der Siliziumdeckschicht eine Zunahme der Ladungsträgerkonzentration bewirkt wird. Hierbei zeigt die am schwächsten thermisch degradierte Probe („Nr.1“) eine gegenüber dem Ausgangszustand zu kleinen Wellenlängen verschobene Absorption und verringerte Transmission entsprechend ihrer höheren Ladungsträgerkonzentration.

Vergleicht man die optischen vor dem Hintergrund der elektrischen Eigenschaften, so weist beispielsweise „Probe Nr. 9“ nach dem 2. Heizschritt verbesserte optische Eigenschaften gegenüber dem Ausgangszustand im Sinne einer zu größeren Wellenlängen verschobenen maximalen Absorption sowie einen um etwa 20 % verbesserten spezifischen Widerstand auf (siehe Abb. 4.28). Die Verschiebung des Maximums der Absorption hat auch eine in Teilen herabgesetzte Absorption im Bereich bis 1100 nm zur Folge.

Vergleicht man eine Probe, welche nach dem 2. Heizschritt in etwa die Ladungsträgerkonzentration einer anderen Probe nach der thermischen Degradation aufweist bzgl. ihrer optischen Eigenschaften mit dieser, so erkennt man, dass die Probe nach dem 2. Heizschritt ein geringeres Maximum der Absorption aufweist. Dieser Umstand ist in Abb. 4.29 für die Probe Nr. 9 nach dem 2. Heizschritt und die Probe Nr. 4 nach der thermischen Degradation gezeigt. Während die leichte Verschiebung der Absorptionsmaxima an dieser Stelle auf eine

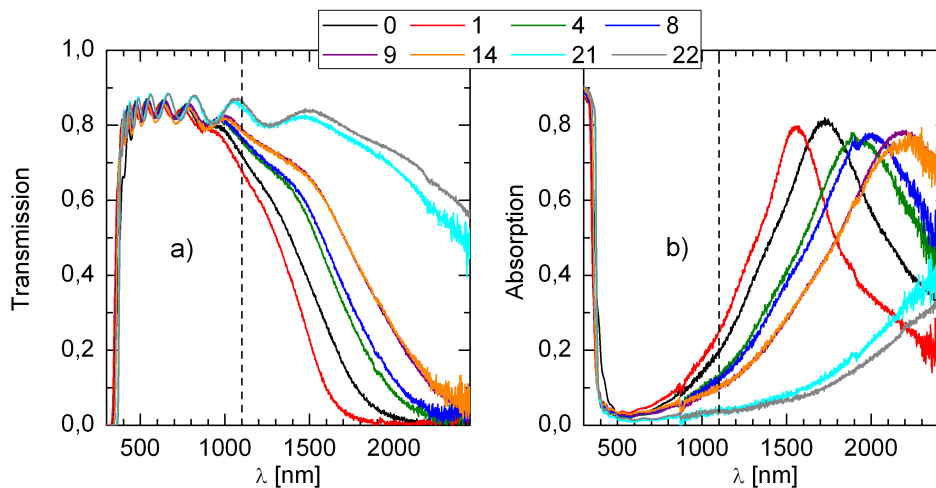


Abbildung 4.27.: Wellenlängenabhängige Transmission und Absorption ausgesuchter Proben nach dem 2. Heizschritt: Gezeigt ist die Transmission in a) und die aus Transmission und Reflexion errechnete Absorption in b) im Bereich zwischen 300 und 2450 nm. Die verschiedenen Nummern kennzeichnen die thermische Degradation gemäß Tab. 4.1. Die Messungen erfolgten nach Entfernen der Siliziumdeckschicht. Die Nummer „0“ symbolisiert den Ausgangszustand ohne weitere Behandlung. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Wellenlänge von 1100 nm.

geringfügige Differenz der Ladungsträgerkonzentration zurückgeführt werden kann, deutet der Unterschied in der Höhe des Absorptionsmaximums auf eine optisch relevante höhere Mobilität der Ladungsträger nach dem 2. Heizschritt hin.

Werte für die absorbierte Intensität des Sonnenspektrums im Bereich zwischen 280 und 1100 nm sind in Abb. 4.30 über dem spezifischen Widerstand der Proben gezeigt. Vergleicht man ZnO:Al-Schichten mit ähnlichem Schichtwiderstand, so weisen ZnO:Al-Proben nach dem 2. Heizschritt geringere Absorptionswerte auf.

Die Werte für die transmittierte und absorbierte Intensität des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm sowie zwischen 280 und 2450 nm für die Proben nach der thermischen Degradation als auch nach dem nachfolgenden Heizschritt unter der Siliziumdeckschicht sind in Abb. 4.31 dargestellt und mit dem jeweiligen Wert im Ausgangszustand verglichen. Die Darstellung verdeutlicht, dass optisch die Vorteile des zweistufigen Heizschrittes deutlicher ausfallen, wenn das betrachtete Wellenlängenintervall in den langwelligen Bereich erweitert wird.

4.3.3. Diskussion der Ergebnisse

Ausgehend von dem gleichen Ausgangsmaterial wie in Kapitel 4.2 konnten durch einen mehrstufigen Heizschritt hohe Mobilitäten im Bereich über $50 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei niedrigen Ladungsträgerkonzentrationen im Bereich von $0,5\text{--}1,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ erzielt werden. Hierzu wird das ZnO:Al ohne Deckschicht zunächst einem Heizschritt ausgesetzt, der zu einer Degradation der Ladungsträgerkonzentration führt, welche von einer Abnahme der Mobilität begleitet ist. Anschließend wird das ZnO:Al mit einer Siliziumdeckschicht versehen und erneut geheizt. Nach dieser zweiten thermischen Behandlung zeigen die ZnO:Al-Schichten gegenüber dem Vorzustand eine höhere Ladungsträgerkonzentration und eine deutliche

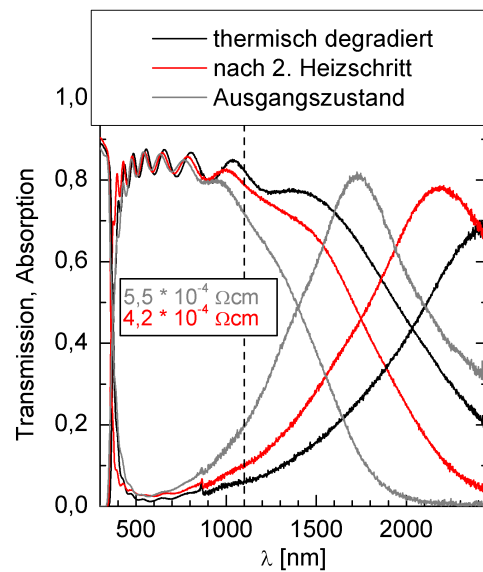


Abbildung 4.28.: Vergleich der elektrischen und optischen Eigenschaften einer speziellen Probe mit dem Ausgangszustand: Gezeigt sind die Transmission und Absorption des Ausgangszustands sowie nach thermischer Degradation und dem 2. Heizschritt für Probe Nr. 9. Die Werte für die spezifischen Widerstände im Ausgangszustand sowie nach dem 2. Heizschritt sind eingezeichnet. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Wellenlänge von 1100 nm.

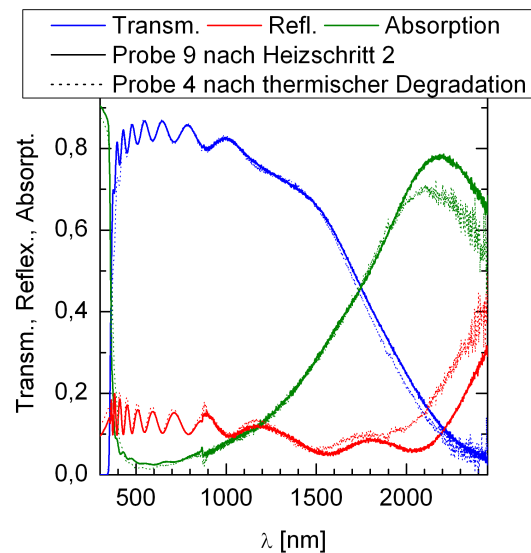


Abbildung 4.29.: Vergleich der optischen Eigenschaften einer Probe nach thermischer Degradation und einer Probe nach Heizschritt 2 bei etwa gleicher Ladungsträgerkonzentration: Gezeigt sind Transmission, Reflexion und Absorption im Bereich zwischen 300 und 2450 nm der Probe Nr. 9 nach dem 2. Heizschritt sowie Probe Nr. 4 nach der thermischen Degradation.

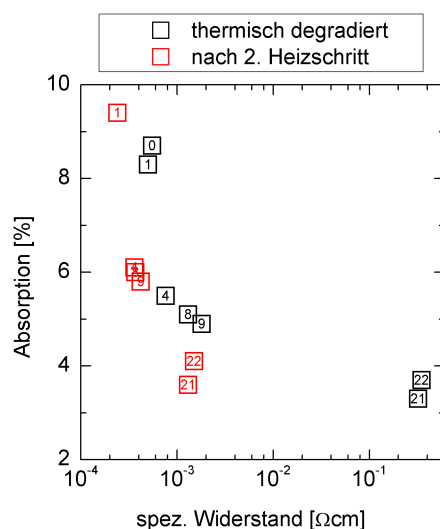


Abbildung 4.30.: Vergleich der Absorption vor und nach dem 2. Heizschritt über dem spezifischen Widerstand: Gezeigt ist die durch die Proben absorbierte Intensität des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm über dem spezifischen Widerstand der ZnO:Al-Schichten. Der unbehandelte Ausgangszustand ist mit der Nummer „0“ gekennzeichnet. Da die Proben gleiche Schichtdicke besitzen, gilt Entsprechendes auch für den Schichtwiderstand.

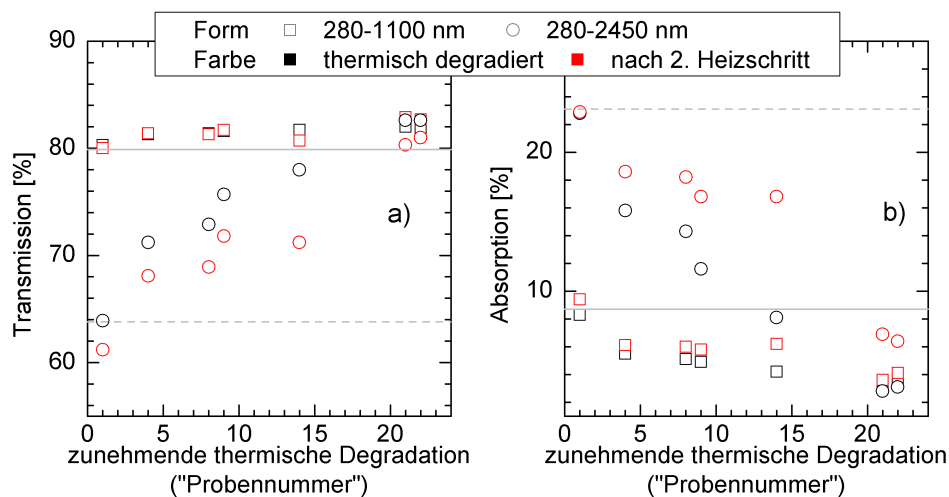


Abbildung 4.31.: Darstellung der optischen Eigenschaften in verschiedenen spektralen Intervallen vor und nach dem 2. Heizschritt: Gezeigt ist die durch die Proben transmittierte Intensität in a) und absorbierte Intensität in b) für die zwei Wellenlängenintervalle 280–1100 sowie 280–2450 nm. Die entsprechenden Werte für den Ausgangszustand sind als graue Linien gekennzeichnet (280–1100 nm: durchgezogene Linie, 280–2450 nm: gestrichelte Linie).

Erhöhung der Mobilität. Hierbei kommt es bei der zweiten thermischen Behandlung zu einer Zunahme der Ladungsträgerkonzentration zwischen etwa $0,5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ und knapp $2,0 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Während der Einfluss der thermischen Behandlungen auf die strukturellen Eigenschaften des ZnO:Al gering ist, treten deutliche Veränderungen im optischen Verhalten auf, wobei insbesondere die durch die Variation der Ladungsträgerkonzentration bedingten Veränderungen dominieren. Vergleicht man eine Probe mit gegenüber dem Ausgangszustand durch den zweistufigen Heizschritt lediglich leicht verbessertem spezifischem Widerstand um etwa 20 %, so kennzeichnet diese eine höhere Mobilität der Ladungsträger und geringere Ladungsträgerkonzentration und demnach ein deutlich zu größeren Wellenlängen verschobenes Maximum der Absorption. Dieser Umstand führt auch im Bereich bis 1100 nm zu einer Absenkung der Absorption, wobei im langwelligen Spektralbereich deutlichere Effekte zu beobachten sind.

Die physikalische Beschreibung des thermisch degradierten Zustands sowie des Zustands nach dem 2. Heizschritt und die Erklärung ihrer Unterschiede sind nicht trivial. Von zentraler Bedeutung ist hierbei auch die Deutung der sehr unterschiedlichen Ladungsträgerkonzentrationen ausgehend vom gleichen Ausgangsmaterial. Als wahrscheinliche Ursache kann eine Oxidation des Aluminiums während des 1. Heizschritts vermutet werden, welche zu einer Absenkung der Ladungsträgerkonzentration führt. Diese Oxidation würde dann durch den 2. Heizschritt teilweise wieder rückgängig gemacht. Eine mögliche Ursache hierfür wird in Kapitel 5 mit der thermisch induzierten Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche experimentell nachgewiesen. In dieser Argumentationskette müsste dann eine unterschiedliche Defektdichte an den Korngrenzen den unterschiedlichen Verlauf der Mobilität über der Ladungsträgerkonzentration vor und nach dem 2. Heizschritt erklären. Ein ergänzender Einflussfaktor könnte auch eine Erhöhung der Mobilität in den Kristalliten sein, wie durch die gute Beschreibbarkeit der experimentellen Daten nach dem 2. Heizschritt im Rahmen des Modells nach Ellmer/Masetti bei Veränderung eines Fitparameters nahegelegt wird. In diesem Zusammenhang kann erneut die Frage gestellt werden, inwieweit die empirisch gefundenen Parameter im Modell nach Ellmer/Masetti geeignet sind, auch thermisch behandelte Schichten zu beschreiben bzw. ob diese bei thermisch behandelten Schichten korrigiert werden müssten. Diese Fragestellung kann aber nur auf Basis umfangreicher experimenteller Datensammlungen adressiert werden.

Ein Vergleich der optischen Eigenschaften vor und nach dem 2. Heizschritt zwischen verschiedenen Proben mit etwa gleicher Ladungsträgerkonzentration gibt Hinweise darauf, dass sich die in den elektrischen Messungen zeigende Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger auch hier optisch positiv im Sinne einer Absenkung der Absorption auswirkt.

Insgesamt kann somit gefolgert werden, dass die thermische Behandlung unter einer Siliziumdeckschicht neben einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration auch zu einer Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger führt, welche wesentlich auf eine Absenkung der Defektdichte an den Korngrenzen und ferner, da insbesondere eine Erhöhung der Mo-

bilität auch optisch feststellbar ist, ergänzend auch auf eine Erhöhung der Mobilität in den Kristalliten zurückzuführen ist.

4.4. Zusammenfassung

Thermische Nachbehandlungen von ZnO:Al unter Siliziumdeckschichten können die elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al zur Nutzung als transparentes und leitfähiges Oxid deutlich verbessern.

Ausgehend von ZnO:Al mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften im Ausgangszustand und für verschiedene Schichtdicken konnte in Kapitel 4.1 gezeigt werden, dass im Allgemeinen eine deutliche Verbesserung der Mobilität der Ladungsträger in ZnO:Al durch elektrische Transportmessungen nachzuweisen ist. Teilweise kommt es auch zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration. Während sich die beiden Effekte einer erhöhten Ladungsträgerkonzentration sowie erhöhten Mobilität der Ladungsträger elektrisch positiv im Sinne eines herabgesetzten spezifischen Widerstands auswirken, führt eine Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration zu einer Verschmälerung des optischen Fensters und einer effektiv höheren Absorption im langwelligen Spektralbereich, was sich auch nachteilig in einem Spektralbereich bis 1100 nm auswirken kann. Eine Erhöhung der Mobilität ist auch in optischen Messungen nachweisbar und trägt zu einer geringeren Absorption der Schichten bei.

Da die direkte experimentelle Bestimmung von Defektdichten sowohl an den Korngrenzen als auch in den Körnern des Materials kaum möglich ist, kommt den elektrischen und optischen Eigenschaften und ihrer Interpretation vor dem Hintergrund vereinfachender Modellsysteme für polykristallines ZnO:Al zentrale Bedeutung bei der Klärung der Frage zu, auf welche Ursachen die thermisch induzierten Veränderungen zurückzuführen sind. Die Analyse der elektrischen Transportmessungen vor dem Hintergrund der dominanten Streumechanismen des elektrischen Transports in ZnO verdeutlicht, dass eine durch die thermische Behandlung hervorgerufene Absenkung der Defektdichte an den Korngrenzen wahrscheinlich ist. Da bei optischer Anregung in der Regel davon ausgegangen wird, dass für Korngrenzenstreuung aufgrund nur geringer Auslenkungen der Elektronen keine hohe Sensitivität vorliegt, legt insbesondere die experimentell feststellbare Verbesserung der optischen Eigenschaften durch die thermische Behandlung aber darüber hinaus auch eine Erhöhung der Mobilität in den Kristalliten des ZnO:Al nahe, welche durch thermisch induzierte Ausheileffekte von strukturellen Defekten in den Kristalliten bedingt sein kann.

In Kapitel 4.2 wurde gezeigt, dass die thermische Nachbehandlung zur deutlichen Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auch auf industriell hergestelltes und auf Floatglas deponiertes ZnO:Al übertragen werden kann. Hierbei müssen die Parameter der thermischen Behandlung, also die Plateautemperatur und -dauer, angepasst werden.

Auf Basis des gleichen Materials wie in Kapitel 4.2 konnte in Kapitel 4.3 gezeigt werden, dass ein mehrstufiger Heizprozess, bei dem das ZnO:Al zunächst ohne und nachfolgend

mit Siliziumdeckschicht geheizt wird, geeignet ist, eine gezielte Variation der elektrischen und optischen Eigenschaften zu erreichen. Insbesondere können so ZnO:Al-Schichten mit hoher Mobilität bei geringer Ladungsträgerkonzentration erzeugt werden. Darüber hinaus konnte auch hier gezeigt werden, dass eine thermische Behandlung zu einer geringeren Defektdichte an den Korngrenzen führt, und es konnten Hinweise für eine durch Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger bedingte Verbesserung der optischen Eigenschaften im Sinne einer herabgesetzten Absorption identifiziert werden.

Zur Einordnung der in diesem Kapitel durchgeführten Untersuchungen ist anzumerken, dass die genutzten experimentellen Methoden hauptsächlich integrale Eigenschaften über die Schichtdicke des ZnO:Al erfassen. Eine solche Charakterisierung ist berechtigt und notwendig, da eine hohe Güte der integralen elektrischen und optischen Eigenschaften von ZnO:Al-Filmen Vorbedingung für die Nutzung als transparentes und leitfähiges Oxid ist. Von weitergehendem wissenschaftlichen Interesse kann die Frage sein, ob in den ZnO:Al-Filmen durch die thermische Behandlung vertikale Inhomogenitäten hervorgerufen werden. Einen indirekten Hinweis darauf, dass diese Inhomogenitäten zumindest optisch gering sind, gibt die optische Anpassung der Spektren nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschritt. Auch diese Spektren sind unter der Annahme eines ZnO:Al/Glas-Modellsystems gut beschreibbar (siehe Kapitel A.2), wodurch beispielsweise eine optisch relevante metallische Zinkschicht auf dem ZnO:Al ausgeschlossen werden kann. Eine Möglichkeit der gezielten Analyse des Einflusses möglicher vertikaler Inhomogenitäten auf die integralen Eigenschaften wäre, die ZnO:Al-Filme schichtweise beispielsweise durch Sputterprozesse abzutragen und nach jedem Abtrag erneut zu vermessen.

Neben guten integralen Eigenschaften als transparentes und leitfähiges Oxid, sind für die Anwendung von ZnO:Al in einem Bauteil insbesondere die Eigenschaften der sich ausbildenden Grenzflächen, im vorliegenden Fall also die der Si/ZnO-Grenzfläche, von Bedeutung. Diese Grenzfläche detailliert mittels Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen zu untersuchen ist Inhalt des folgenden Kapitels.

5. Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche durch Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen

Das charakteristische Merkmal einer sogenannten vergrabenen Grenzfläche, also die Existenz einer sie umgebenden Schicht, erschwert im Allgemeinen die chemische und physikalische Charakterisierung derselben. In diesem Kapitel werden Ergebnisse der Analyse der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche dargestellt, wie sie mit Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie (HAXPES) durchgeführt wurde. Die Analyse der Photoelektronen ermöglicht allgemein eine chemische Analyse und die Nutzung harter Röntgenstrahlung ermöglicht hierbei Rückschlüsse auf vergrabene Grenzflächen, welche bei Nutzung der auf Laborröntgenquellen basierenden Photoelektronenspektroskopie wegen der hohen Oberflächen sensitivität der Methode nicht untersucht werden können.

Der Schwerpunkt des Kapitels liegt auf der Charakterisierung der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche, insbesondere unter thermischer Nachbehandlung, wie sie zur Festphasenkristallisation des Siliziums angewendet wird. Eine hinreichende Dicke des Siliziums auf dem ZnO:Al sichert hierbei eine Ähnlichkeit der vorliegenden Grenzschicht mit der in der interessierenden Solarzelle existierenden Grenzschicht.

Darüber hinaus wird die ZnO-Oberfläche nach Entfernen der Siliziumdeckschicht durch einen trockenchemischen Ätzprozess mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht, also die vormals vergrabene Grenzfläche als Oberfläche untersucht.¹

5.1. Analyse der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche bei thermischer Nachbehandlung zur Festphasenkristallisation des Siliziums auf ZnO:Al

Wie in Kapitel 2.3 schon benannt, hat die Implementierung von ZnO:Al in den Schichtstapel der mittels Festphasenkristallisation (SPC) hergestellten poly-Si-Zelle eine geringere Effizienz der Solarzelle im Vergleich zur entsprechenden Solarzelle ohne ZnO:Al zur Folge. Somit stellt sich die Frage nach dem Einfluss des ZnO:Al und den physikalischen Eigenschaften der Si/ZnO-Grenzfläche, insbesondere vor dem Hintergrund der thermischen

¹Ferner erfolgte grundsätzlich auch die Untersuchung der Si/ZnO-Grenzfläche nach einer RTP-Behandlung sowie die Untersuchung der SiN/ZnO-Grenzfläche nach einer thermischen SPC-Behandlung, jedoch sind hier die Rückschlüsse auf Eigenschaften der Grenzflächen durch eine sich regelmäßig einstellende Rissbildung der Deckschicht auf dem ZnO erschwert. Die Auswertungen der Messungen in Bezug auf die sich vollziehenden Änderungen an der Grenzfläche sind noch nicht abgeschlossen und demnach nicht Bestandteil dieses Kapitels.

Nachbehandlungsschritte, welche bei diesem Zellkonzept im Gegensatz zu schon etablierten Silizium-Dünnschichtsolarzellkonzepten mit Zinkoxid als Frontkontakt integraler Bestandteil der Solarzellprozessierung sind.

Um die vergrabene Si/ZnO:Al-Grenzfläche zu untersuchen, wurde eine Serie von a-Si:H(P)-Schichten mit Dicken zwischen 5 und 25 nm mit PECVD auf einem 800 nm dicken ZnO:Al abgeschieden. Das ZnO:Al wurde zuvor auf einem Corning Eagle XG-Glassubstrat durch nicht-reaktives RF-Magnetronputtern (RFMS) deponiert. Die Schichtdicke des a-Si:H(P) wurde durch Einwellen-Ellipsometrie auf einem oxidierten Wafer als Referenzprobe der Deposition bestimmt. Eine Schichtdicke von 12 nm erwies sich für die Untersuchungen als sehr gut geeignet. Einerseits ermöglicht eine 12 nm-Schicht bei der geringstmöglichen Anregungsenergie der Beamline eine Analyse der Si-Deckschicht ohne signifikanten Einfluss des unterliegenden ZnO:Al und mit steigender Energie eine zunehmende Empfindlichkeit für die Grenzfläche, andererseits muss bei deutlich dünneren Schichten von einem anderen Kristallisationsverhalten ausgegangen werden.² Die 12 nm-Schicht hingegen scheint ein ähnliches Kristallisationsverhalten wie dickere Schichten aufzuweisen und kann somit als Untersuchungsgegenstand mit hinreichender Ähnlichkeit zum in der Solarzelle auftretenden Schichtstapel bzw. zur dort auftretenden Si/ZnO-Grenzfläche aufgefasst werden.³

Die Untersuchung des Einflusses der thermischen Nachbehandlung auf die Eigenschaften der Si/ZnO-Grenzfläche erfolgte experimentell durch zwei verschiedene Probensätze und verschieden durchgeführte Heizschritte. Zum einen wurde eine Probe einem Heizschritt im Rohofen für 24 Stunden bei 650 °C ausgesetzt („ex situ geheizt“) und mit einer parallel und identisch hergestellten, aber nicht geheizten Probe verglichen („Ausgangszustand“), zum anderen wurde eine Probe im Ausgangszustand charakterisiert und im Vakuum der Hauptkammer der HIKE-Anlage geheizt („in situ geheizt“, siehe Abb. 5.1). Hier erfolgte der Heizschritt ebenso über 24 Stunden bei 650 °C, wobei das Aufheizen langsam und stufenweise vorgenommen wurde und sich über etwa 24 Stunden erstreckte. Hierbei wurde die Temperatur über ein Thermoelement in der Nähe der Probe gemessen. Parallel zum Heizvorgang wurden fortlaufend Photoemissionsspektren des Si 2s und Zn 3s-Kerniveaus bei 4000 eV gemessen, um etwaige sich schnell und deutlich vollziehende Veränderungen der Probe in der Photoemission schon während der Heizphase zu dokumentieren. Anhand dieser Spektren waren aber während des Heizprozesses keine die Spektren dominierenden Veränderungen an der untersuchten Probe feststellbar, weswegen zur Beurteilung des Einflusses der thermischen Behandlung auf die Si/ZnO-Grenzfläche eine detaillierte Vergleichsanalyse des Zustands nach dem Heizvorgang mit dem Ausgangszustand notwendig war.

Um Kontaminationen der Si-Oberfläche zu minimieren, wurden die Proben generell nach ihrer Herstellung in Stickstoffatmosphäre verschweißt.

²Durch Röntgenemissionsspektroskopie konnte ein deutlich anderes Kristallisationsverhalten bei einer etwa 8 nm dicken a-Si-Schicht gegenüber dickeren Schichten ab etwa 12 nm bei Heizprozessen in Stickstoffatmosphäre festgestellt werden; D. Gerlach, M. Bär, M. Wimmer et al., bisher unveröffentlichte Ergebnisse.

³In einer Schichtdickenserie von a-Si:H(P) auf ZnO:Al/Glas zur Vorbereitung der eigentlichen Messproben zeigte eine 8 nm-Schicht nach einem Heizschritt von 24 Stunden bei 650 °C in der Ramanspektroskopie im Wesentlichen ein für amorphes Silizium charakteristisches Signal. Eine 12 nm-Schicht zeigte hingegen hauptsächlich ein für kristallines Silizium charakteristisches Signal.

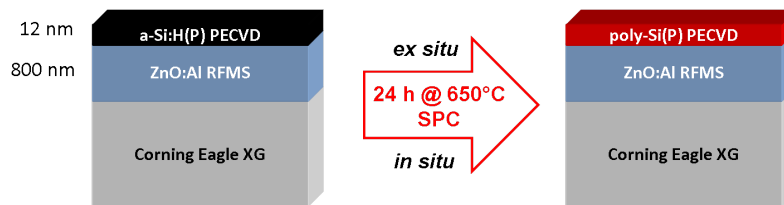


Abbildung 5.1.: Schichtstapel der HAXPES-Untersuchung: Der Ausgangsschichtstapel besteht aus einer n-leitenden a-Si:H(P)-Schicht von 12 nm Dicke, welche mit PECVD auf einer etwa 800 nm dicken ZnO:Al-Schicht abgeschieden wurde. Das ZnO:Al wurde mittels RF-Magnetronputtern (RFMS) auf Corning Eagle XG-Glas abgeschieden. Die thermische Nachbehandlung von 24 Stunden bei 650 °C wurde entweder in einem Rohrfen („ex situ“) oder in der Hauptkammer der HIKE-Anlage im Vakuum („in situ“) durchgeführt.

5.1.1. Silizium 1s-Photoelektronenspektren zur Oxidationsanalyse des Siliziums im Schichtstapel

Zur Analyse der Oxidation des auf dem ZnO:Al befindlichen Siliziums wurden Photoelektronenspektren des Si 1s-Kernniveaus aufgenommen und nach dem Heizschritt mit dem Ausgangszustand verglichen. Die Analyse der Oxidation des Siliziums im Schichtstapel erfolgt zunächst beschreibend anhand der vorliegenden Spektren und hiernach weiterführend unter Rückgriff auf Modellbetrachtungen und ein geeignetes Referenzsystem.

5.1.1.1. Beschreibung der Spektren

Abb. 5.2 zeigt normierte Si 1s-Photoelektronenspektren, die an dem Schichtstapel aus Abb. 5.1 für das ex situ-Heizexperiment für fünf verschiedene Anregungsenergien zwischen 2010 und 8040 eV aufgenommen wurden. Die Spektren sind alle auf eine Intensität zwischen null und eins normiert, linear aufgetragen und über der Bindungsenergie differenz zu dem Beitrag aufgetragen, der auf Bindungen von Silizium zu Silizium zurückzuführen ist („Si-Si“). Des Weiteren sind die Spektren an diesem Punkt energetisch übereinandergelegt. Neben dem Si-Si-Beitrag im Spektrum erkennt man einen weiteren Beitrag bei einer höheren Bindungsenergie. Die Bindungsenergie differenz von etwa 4-5 eV zum Si-Si-Beitrag sowie insbesondere der Umstand, dass dieser Beitrag bei geringen Anregungsenergien deutlicher ausgeprägt ist, deuten darauf hin, dass es sich hierbei um einen durch eine Oberflächenoxidation des Siliziums hervorgerufenen Beitrag von Si-O_x-Bindungen handelt. Auch eine Zunahme dieses Beitrags durch den Heizschritt ist so im Rahmen einer zunehmenden Oberflächenoxidation des Siliziums gut erklärbar. Bei der thermischen ex situ-Nachbehandlung sind in der Gasumgebung des Schichtstapels im Rohrfen offensichtlich Restmengen von Sauerstoff für eine weitere Oberflächenoxidation vorhanden, welche durch die thermische Behandlung induziert wird. Die Bindungsenergie differenz, also die chemische Verschiebung zum Si-Si-Beitrag ist etwas höher als für gewöhnlich in der XPS anhand der Analyse von Si 2p-Photoelektronenspektren an dünnen Filmen, z.B. in [172, 173], beobachtet. Diese Beobachtung ist aber in Übereinstimmung mit der in [174] aufgrund theoretischer Berechnungen formulierten Schlussfolgerung, dass tendenziell von einer etwas größeren chemischen Verschiebung bei tieferen Kernniveaus ausgegangen werden muss.

Der Vergleich der Halbwertsbreite des Si-Si-Beitrags bei den verschiedenen Anregungsenergien verdeutlicht, dass energieabhängig unterschiedliche instrumentelle Auflösungen

vorliegen (vgl. Kapitel 3.9). Bei einer Anregungsenergie von 6030 und 8040 eV liegt eine gute energetische Auflösung vor und man erkennt eine signifikante Differenz in der Halbwertsbreite beim Vergleich der Messungen des Schichtstapels im Ausgangszustand und nach dem Heizen. Eine Messung bei 6030 eV an einem monokristallinen, mit Phosphor dotierten n-leitenden Wafer, der hier als Referenz fungiert und die geringste Halbwertsbreite des Si-Si-Beitrags im Vergleich mit den Messungen am Schichtstapel aufweist, legt die Schlussfolgerung nahe, dass die physikalische Breite des Si-Si-Beitrags bei einer festen Anregungsenergie auch von der kristallinen Qualität bzw. der mikroskopischen Einheitlichkeit der vorliegenden Bindungen abhängig ist. Eine Verschmälerung der Halbwertsbreite des Si-Si-Beitrags durch die thermische Nachbehandlung ex situ könnte somit insbesondere als Konsequenz der Kristallisation, aber auch als Konsequenz der Ausdiffusion des im amorphen Zustand vorliegenden Wasserstoffs und der Reduktion offener Bindungen des Siliziums gedeutet werden. Durch die thermische Behandlung vergrößert sich die chemische Verschiebung des Si-O_x-Beitrags bei allen Anregungsenergien. Da bei Siliziumoxiden den verschiedenen möglichen Oxidationsstufen des Siliziums oft unterschiedliche chemische Verschiebungen in der XPS zugeordnet werden, wobei SiO₂ (Si⁴⁺) die größte chemische Verschiebung aufweist [172, 173], kann diese Beobachtung auch hier als eine qualitative Zunahme der Siliziumoxidation im Sinne eines höheren Anteils von Si-O-Bindungen grundsätzlich oxidiert Siliziumatome gedeutet werden.⁴

Rückschlüsse auf eine etwaige Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche sind anhand der rein qualitativen Auswertung der gezeigten Spektren nicht möglich. Die Si 1s-Photoelektronenspektren sind durch die Oberflächenoxidation des Siliziums dominiert, welche beim ex situ-Heizexperiment durch die thermische Behandlung deutlich zunimmt. Um den dominierenden Einfluss der Oberflächenoxidation zu minimieren, wurde eine Probe des gleichen Schichtstapels im Vakuum der Hauptkammer geheizt (in situ-Heizexperiment). Die zugehörigen Si 1s-Photoelektronenmessungen sind in Abb. 5.3 vor und nach der thermischen Behandlung für die verschiedenen Anregungsenergien gezeigt. Teilabbildung a) zeigt hierbei einen Überblick der Si 1s-Photoelektronenspektren, Teilabbildung b) eine vergrößerte Darstellung des Beitrags bei höheren Bindungsenergien für die vier Messungen im Energiebereich zwischen 3000 und 8000 eV. Der Hochbindungsenergiebeitrag kann erneut auf Si-O_x zurückgeführt werden kann. Die Spektren sind wie in Abb. 5.2 normiert dargestellt. Erkennbar ist eine relative Abnahme des Beitrags bei höheren Bindungsenergien mit zunehmender Anregungsenergie sowohl vor als auch nach der thermischen Behandlung, was erneut auf eine Oberflächenoxidation des Siliziums hindeutet. Vergleicht man die Messung der Ausgangszustände bei 2010 eV zwischen den beiden Heizexperimenten ex situ und in situ, so erkennt man, dass die Probe des in situ-Heizexperiments eine leicht größere Oberflächenoxidation im Ausgangszustand aufweist.⁵ Ein Vergleich der Spektren nach der

⁴Als alternative Erklärung hierzu wird z.B. in [175] ausgeführt, dass Si⁴⁺ abhängig von der Schichtdicke des SiO₂ unterschiedliche chemische Verschiebungen aufweisen kann, was auf von der Schichtdicke abhängige Energiezustände des Ausgangs- und Endzustands und somit unterschiedliche Relaxationen zurückgeführt wird.

⁵Das Einschweißen unter Schutzatmosphäre unmittelbar nach der Deposition kann also eine Oxidation des Siliziums nicht verhindern. Das Ausmaß der Oxidation hängt vermutlich auch wesentlich mit der Länge der Zeitspanne zwischen Herstellung und Analyse der Proben zusammen. In beiden Experimenten handelte es sich dabei um Tage.

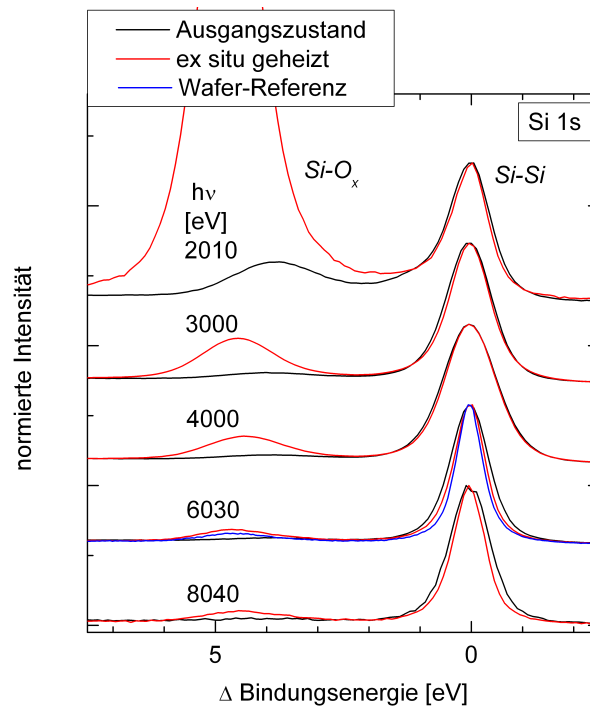


Abbildung 5.2.: Normierte Si 1s-Photoelektronenspektren des Schichtstapels im Ausgangszustand (schwarz) und nach dem ex situ-Heizen (rot) für fünf verschiedene Anregungsenergien über der Bindungsenergiedifferenz zum Si-Si-Beitrag (≈ 1839 eV [119, 176]). Bei 6030 eV ist zusätzlich eine Referenzmessung an einem monokristallinen Si-Wafer gezeigt (blau).

thermischen Behandlung mit den Spektren des Ausgangszustands zeigt im Vergleich zum Heizexperiment *ex situ* (vgl. Abb. 5.2) geringere Veränderungen des Beitrags bei höheren Bindungsenergien. Beim *in situ*-Heizexperiment zeigt sich bei den Anregungsenergien 4000, 6030 und 8040 eV eine geringe, aber signifikante Zunahme des Beitrags durch die thermische Behandlung, hingegen weisen die Spektren bei 2010 und 3000 eV eine geringe Abnahme auf. Bei allen Spektren erkennt man eine durch die thermische Behandlung hervorgerufene Verschiebung des Hochbindungsenergiebeitrags zu höheren Bindungsenergien. Der Vergleich des Si-Si-Beitrags in den Si 1s-Photoelektronenspektren vor und nach der thermischen Behandlung zeigt keine signifikanten Differenzen in der Halbwertsbreite. Im Vergleich zu Abb. 5.2 kann anhand der Spektren nicht auf eine Kristallisation des Siliziums geschlossen werden.⁶ Auch wenn die Kombination einer thermisch induzierten Abnahme des Si-O_x-Beitrags bei geringen Anregungsenergien und eine entsprechende Zunahme bei höheren Anregungsenergien als Indiz einer Oxidation des Siliziums gedeutet werden können, welche nicht an der Oberfläche lokalisiert ist, bleibt ein Rückschluss auf die Si/ZnO-Grenzfläche anhand einer rein qualitativen Beschreibung der Photoelektronenspektren schwierig. Im folgenden Abschnitt wird vor diesem Hintergrund eine Möglichkeit zur Schlussfolgerung auf die Si/ZnO-Grenzfläche erarbeitet, welche durch einen Vergleich mit einem Modellsystem möglich bzw. durch dieses vereinfacht wird.

5.1.1.2. Rückschluss auf die Si/ZnO-Grenzfläche durch Vergleich der Si 1s-Photoelektronenspektren des Schichtstapels mit einem Referenzsystem

Der Rückschluss auf die Si/ZnO-Grenzfläche erfolgt durch tiefensensitive Betrachtung des Oxidationsverhaltens des Siliziums im Schichtstapel. Hierbei sind die vergleichende Betrachtung eines rein oberflächenoxidierten Referenzsystems und die Diskussion im Rahmen einfacher Modellbetrachtungen von zentraler Bedeutung.

Einführung eines rein oberflächenoxidierten Referenzsystems

Als Referenzsystem betrachten wir einen an der Oberfläche oxidierten monokristallinen mit Phosphor dotierten Silizium-Wafer. Die hier im Zusammenhang mit der Analyse der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche insbesondere interessierende Eigenschaft dieses Referenzsystems besteht darin, dass eine Oxidation des Siliziums nur ausgehend von der Oberfläche stattfinden kann und der Wafer keine vergrabene Grenzfläche zu einem anderen Material aufweist, welches als Quelle einer Oxidation des Siliziums fungieren kann. Betrachtet man den oberflächenoxidierten Wafer in Näherung als Zwei-Schicht-System aus einer oberen homogenen Siliziumoxidschicht und einer unteren homogenen Siliziumschicht, wie in Abb. 5.4 veranschaulicht, so gilt nach Gl. (2.56) für die Intensitätsbeiträge des Si-O_x und des Si-Si

⁶Das kann evtl. als Hinweis auf ein unterschiedliches Kristallisationsverhalten unter Vakuum im Vergleich zur Normaldruckatmosphäre oder als Indiz einer faktisch niedrigeren Temperatur der Probe beim *in situ*-Heizexperiment gedeutet werden. Weitergehende Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten im Vakuum liegen nicht vor, da sie mit den zur Verfügung stehenden Öfen nicht durchführbar sind. Ein signifikanter Einfluss des Wasserstoffs auf die Halbwertsbreite ist aber somit eher auszuschließen, da davon ausgegangen werden kann, dass auch die thermische Behandlung *in situ* diesen aus der Siliziumschicht entfernt.

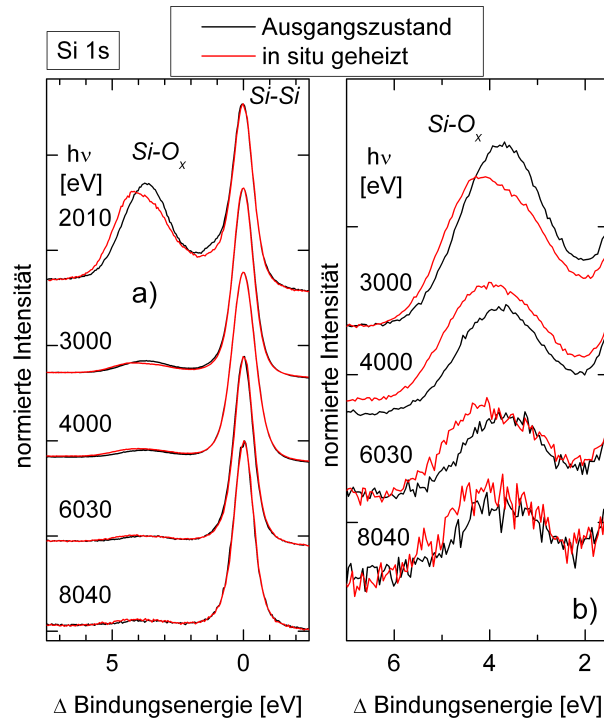


Abbildung 5.3.: Normierte Si 1s-Photoelektronenspektren des Schichtstapels im Ausgangszustand (schwarz) und nach dem Heizen im Vakuum der Analysekanne (rot) gezeigt über der Bindungsenergie-differenz zum Si-Si-Beitrag (≈ 1839 eV [119, 176]). Abbildung a) zeigt einen Überblick der Spektren, Abbildung b) eine vergrößerte Darstellung des Beitrags bei höheren Bindungsenergien, welcher auf Si-O_x zurückgeführt wird.

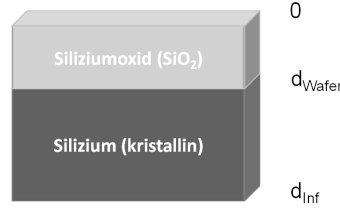


Abbildung 5.4.: Modellbetrachtung des an seiner Oberfläche oxidierten Silizium-Wafers als Zwei-Schicht-System bestehend aus einer homogenen Siliziumoxidschicht der Dicke d_{Wafer} an seiner Oberfläche und einer darunter befindlichen homogenen Siliziumschicht. Die Gesamtdicke des Wafers beträgt d_{Inf} .

im Photoelektronenspektrum

$$I_{\text{Si-O}_x} \propto \int_0^{d_{\text{Wafer}}} \exp\left(-\frac{x}{\text{IMFP}}\right) dx \quad (5.1)$$

sowie

$$I_{\text{Si-Si}} \propto \int_{d_{\text{Wafer}}}^{d_{\text{Inf}}} \exp\left(-\frac{x}{\text{IMFP}}\right) dx, \quad (5.2)$$

wenn d_{Wafer} die Schichtdicke des Oxids und d_{Inf} die Gesamtdicke des Wafers und IMFP die Inelastische Mittlere Freie Weglänge bezeichnet.⁷ Da im Kontext der IMFP $d_{\text{Inf}} = \infty$ angenommen werden kann, erhält man für das Verhältnis der Intensitäten

$$\frac{I_{\text{Si-O}_x}}{I_{\text{Si-Si}}} \propto \exp\left(\frac{d_{\text{Wafer}}}{\text{IMFP}}\right) - 1. \quad (5.3)$$

Diese Relation erlaubt die Quantifizierung der Oxidation des Wafers anhand der in Abb. 5.5 a) gezeigten Si 1s-Photoelektronenspektren bei verschiedenen Anregungsenergien. Die Quantifizierung erfolgt durch Anpassung zweier Voigt-Funktionen [177] und einer linearen Funktion für den Untergrund an die gezeigten Spektren. Eine Voigt-Funktion beschreibt den Si-Si- und eine zweite den Si-O_x-Beitrag. Die Flächen der Voigt-Funktionen werden als integrale Intensität der Photoelektronenbeiträge betrachtet. Hierbei wurde die durch Messungen von Au 4f-Photoelektronenspektren ermittelte energieabhängige experimentelle Auflösung als Randbedingung der Anpassung für die Form der Voigt-Funktionen vorgegeben. Abb. 5.5 b) zeigt den anhand dieser Quantifizierung ermittelten Wert für das in Gl. (5.3) eingeführte Intensitätsverhältnis addiert um 1, aufgetragen über der anregungsenergieabhängigen IMFP in Silizium. Letztere wird unter der Annahme von Silizium als dämpfendem Material über die kinetische Energie der Elektronen berechnet (vgl. Abschnitt 2.2.3). Eine mittels einer Exponentialfunktion durchgeführte Anpassung an die aufgetragenen Werte über der IMFP erlaubt die Schlussfolgerung auf eine $(1,0 \pm 0,2)$ nm

⁷Der Detektor und die Probe sind so zueinander positioniert, dass in Näherung von einer senkrechten Emission der Elektronen ausgegangen werden kann. Bei einer leichten Verkipfung um bis zu 5°, welche hier maximal vorgenommen wurde, besteht der Unterschied zwischen der Materialgröße IMFP und der am konkreten Untersuchungsgegenstand relevanten effektiven Dämpfungslänge (Effective Attenuation Length EAL) lediglich in der Multiplikation mit einem Faktor von 0,996. Während also im Allgemeinen zwischen der IMFP und der effektiven Dämpfungslänge zu unterscheiden ist, werden die Begriffe hier aufgrund ihrer im Rahmen der experimentellen Gegebenheiten faktischen Gleichheit synonym verwendet.

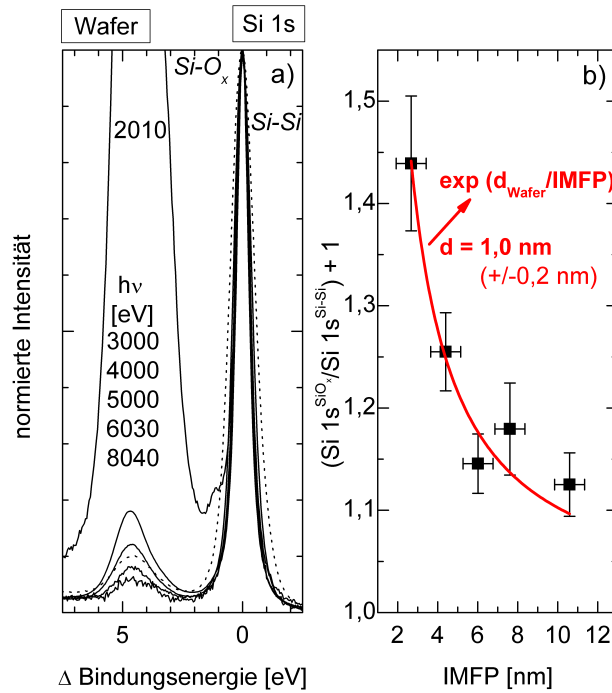


Abbildung 5.5.: Si 1s-Photoelektronenspektren an einem oberflächenoxidierten Wafer (Referenzsystem): Abbildung a) zeigt normierte Spektren der Si 1s-Photoelektronen mit charakteristischen Si-Si- und Si-O_x-Beiträgen für verschiedene Anregungsenergien. Die Auftragung erfolgt über der Bindungsenergie Differenz zum Si-Si-Beitrag (≈ 1839 eV [119, 176]). Für die Anregungsenergie 5000 eV ist das Spektrum gestrichelt dargestellt, um die Zuordnung der Si-O_x-Beiträge zu erleichtern. Abbildung b) zeigt eine Auftragung des Intensitätsverhältnisses der beiden Beiträge gemäß Gl. (5.3) über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge (IMFP) zur Bestimmung der Dicke des Oberflächenoxids des Wafers.

dicke Siliziumoxidschicht auf der Oberfläche des Wafers.⁸

Die Möglichkeit, die experimentellen Daten des oberflächenoxidierten Wafers im Rahmen des hier eingeführten Zwei-Schicht-Modells zu beschreiben, rechtfertigt somit grundsätzlich auch die Anwendbarkeit dieser einfachen Betrachtung.

Übertragung der einfachen Modellbetrachtung zur Analyse des Oxidationsverhaltens des Siliziums im Schichtstapel

Im Folgenden wird geprüft, inwieweit die in den Spektren Abb. 5.2 und Abb. 5.3 beobachtbare Siliziumoxidation der Proben durch eine reine Oberflächenoxidation erklärt werden kann. Hierfür werden die Spektren ebenfalls mit zwei Voigt-Funktionen und einem linearen Untergrund angepasst und der Intensitätsquotient des Si-O_x-Beitrags und des Si-Si-Beitrags wird bei allen Anregungsenergien gebildet. Im Folgenden wird dieser Intensitätsquotient auf den entsprechenden Intensitätsquotienten des Wafer-Referenzsystems bei entsprechender Anregungsenergie normiert, um einen direkten Vergleich mit einem lediglich oberflächenoxidierten System zu ermöglichen. Dieser von der Anregungsenergie und

⁸Da die Messung bei 2010 eV die oberflächensensitivste Messung und somit am meisten von Oberflächenkontaminationen beeinflusst ist, wird sie generell nicht zur Quantifizierung herangezogen.

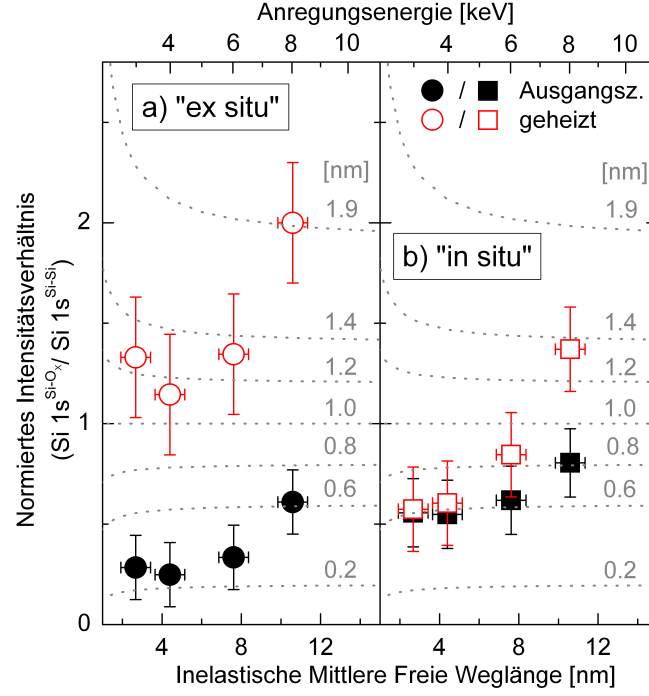


Abbildung 5.6.: Auftragung des *Normierten Intensitätsverhältnisses (NIV)* über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge (IMFP) für das ex situ- a) und das in situ-Heizexperiment b) für die Messungen zwischen 3000 und 8040 eV. Die Werte für die Proben im Ausgangszustand sind in vollfarbig schwarz und die Werte für die Proben nach der thermischen Behandlung sind rot umrandet dargestellt. Die gepunkteten Linien geben den erwarteten Verlauf des *NIV* für eine reine Oberflächenoxidation der Proben für Schichtdicken zwischen 0,2 und 1,9 nm an.

somit der IMFP abhängige Quotient wird als *Normiertes Intensitätsverhältnis (NIV)* bezeichnet:

$$\frac{\left(\frac{I_{\text{Si-O}_x}}{I_{\text{Si-Si}}} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{I_{\text{Si-O}_x}}{I_{\text{Si-Si}}} \right)_{\text{Wafer}}} \quad (5.4)$$

Abb. 5.6 zeigt das NIV für das ex situ- und das in situ-Heizexperiment über der IMFP, welche anhand der kinetischen Energie der Elektronen unter der Annahme von Silizium als dämpfendem Material berechnet wurde (vgl. Abschnitt 2.2.3). Korrespondierend gezeigt ist die Anregungsenergie. Zur besseren Beurteilung ist in Abb. 5.6 auch der Verlauf des NIV dargestellt, wie er bei einer reinen Oberflächenoxidation der untersuchten Proben für verschiedene Dicken der oberflächlichen Siliziumoxidschicht auftreten müsste. Der Verlauf wurde hierbei näherungsweise berechnet gemäß

$$NIV_{\text{Oxid}}^{\text{Oberfl}} \propto \frac{\exp\left(\frac{d_{\text{Probe}}}{IMFP}\right) - 1}{\exp\left(\frac{1,0nm}{IMFP}\right) - 1} \quad (5.5)$$

und ist für Dicken des Oberflächenoxids auf den Proben von 0,2 bis 1,9 nm gezeigt.

Demnach würde das NIV also einen konstanten Wert 1 aufweisen und auf eine Oberflächenoxidation von etwa 1 nm hindeuten, wäre die Probe in gleicher Weise wie der Wafer oxidiert. Eine stärkere Oberflächenoxidation des Siliziums auf der Probe hätte einen Wert größer als 1 für das NIV zur Folge, eine schwächere Oxidation hingegen einen Wert kleiner als 1. Hierbei käme es für eine reine Oberflächenoxidation an der Probe zu einem monoton fallendem Verhalten des NIV mit positiver Krümmung über der IMFP für eine stärkere Oberflächenoxidation der Probe im Vergleich zum Wafer und umgekehrt zu einem monoton steigenden Verhalten mit negativer Krümmung für eine schwächere Oxidation. Offensichtlich können die experimentell ermittelten Verläufe des NIV über der IMFP insbesondere bei den thermisch behandelten Proben weder für das ex situ- noch das in situ-Heizexperiment so beschrieben werden, was darauf hindeutet, dass die Siliziumoxidation des Probensystems nicht korrekt durch eine reine Oberflächenoxidation erklärbar ist.

Bei dem ex situ-Heizexperiment besteht für das NIV zwischen der Probe im Ausgangszustand und der Probe nach der thermischen Behandlung schon bei der Messung bei 3000 eV Anregungsenergie ein deutlicher Unterschied, was auf eine Zunahme der Oberflächenoxidation durch die thermische Behandlung ex situ hinweist. Jedoch zeigt die Messung bei 8040 eV einen höheren Wert des NIV als bei niedrigeren Anregungsenergien, was nicht durch eine reine Oberflächenoxidation erklärt werden kann.

Bei dem in situ-Heizexperiment ist bei geringen Anregungsenergien kein Unterschied des NIV für den Ausgangszustand und den Zustand nach thermischer Behandlung erkennbar. Die Oberflächenoxidation hat also durch die thermische Behandlung in situ nicht signifikant zugenommen. Für hohe Anregungsenergien zeigt sich hingegen eine Differenz des NIV zwischen dem Ausgangszustand und dem Zustand nach thermischer Behandlung. Diese Beobachtung zeigt somit das Vorhandensein einer Siliziumoxidation, welche nicht an der Oberfläche der Siliziumschicht lokalisiert sein kann.

Während also die Analyse des ex situ-Heizexperiments den Schluss auf eine Zunahme der Oberflächenoxidation und eine weitere zusätzliche Oxidationsquelle zulässt, sich also hier zwei Oxidationseffekte überlagern und die Gestalt der Si 1s-Photoelektronenspektren prägen, zeigt die Analyse des in situ-Heizexperiments das thermisch induzierte Vorhandensein einer nicht an der Oberfläche lokalisierten Oxidation des Siliziums bei gleichbleibender Oberflächenoxidation auf.

Vergleichende Einordnung der chemischen Verschiebung

Zur genaueren chemischen Analyse anhand der in den Si 1s-Photoelektronenspektren auftretenden chemischen Verschiebungen zeigt Abb. 5.7 den Beitrag bei höherer Bindungsenergie im Spektrum bei 6030 eV Anregungsenergie im Vergleich des ex situ- und des in situ-Heizexperiments sowie die zugehörige Messung der Waferreferenz. Der Beitrag ist bei der Waferreferenz bei etwa 4,7 eV Bindungsenergiedifferenz zum Si-Si-Beitrag positioniert. Im Ausgangszustand befinden sich der Beitrag bei beiden Proben der Heizexperimente im Bereich von etwa 3,5 bis etwa 4,0 eV. Nach dem ex situ-Heizschritt ist der Beitrag deutlich vergrößert sowie zu höheren Bindungsenergien verschoben und etwa bei der Bindungsenergie des Beitrags bei der Waferreferenz lokalisiert. Durch den in situ-Heizschritt finden auch eine Zunahme sowie eine Verschiebung des Beitrags zu höherer Bindungsenergie

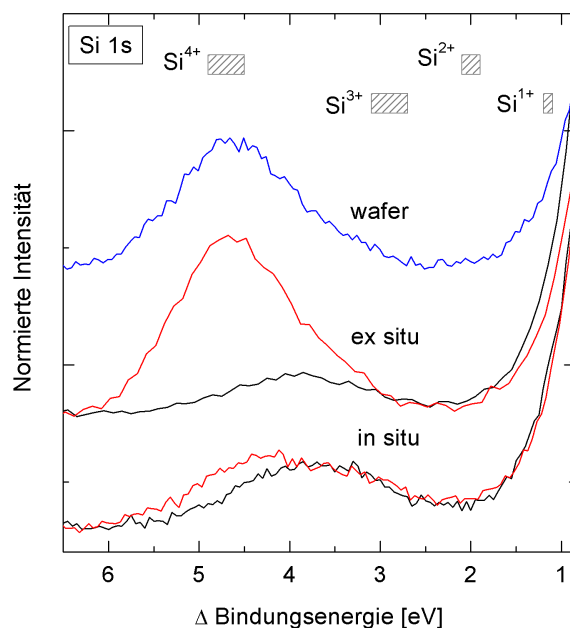


Abbildung 5.7.: Vergleich des Hoch-Bindungsenergiebeitrags in den Si 1s-Photoelektronenspektren für das ex situ und das in situ-Heizexperiment sowie die Waferreferenz bei 6030 eV: Die Messungen an den Schichtstapeln im Ausgangszustand sind schwarz, die an den thermisch behandelten Schichtstapeln rot dargestellt. Die grau markierten Boxen zeigen Abschätzungen für verschiedene Siliziumoxide gemäß Tab. 5.1. Die Skalierung der Energieachse erfolgt als Bindungsenergie Differenz zum Silizium-Hauptbeitrag (Si-Si bei etwa 1839 eV [119, 176]) des Spektrums.

statt, welche aber nicht so ausgeprägt ist. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der Beitrag der Probe nach dem in situ-Heizschritt aus zwei Subbeiträgen besteht, eine abschließende Beurteilung wäre erst anhand einer Messung mit besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis möglich. Wichtig im Zusammenhang mit der Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche ist aber auch hier nochmals die Schlussfolgerung, dass die Zunahme des Beitrags oder das Auftauchen eines weiteren Subbeitrags nach der thermischen Behandlung aufgrund der vergleichsweise hohen Anregungsenergie nicht auf einen Effekt an der Oberfläche der Probe zurückgeführt werden kann, da dieser sich auch bei den Messungen bei 2010 eV und 3000 eV Anregungsenergie durch eine Zunahme zeigen würde (vgl. auch Abb. 5.3 und Abb. 5.2).

Da die Si 2p-Photoelektronenspektroskopie auch mit Laborröntgenquellen zugänglich ist und somit verglichen mit der Si 1s-Photoelektronenspektroskopie eine breitere Datenbasis in der wissenschaftlichen Literatur vorliegt, wird im Folgenden versucht, auch anhand von Daten zu chemischen Verschiebungen für das Si 2p-Kernniveau Rückschlüsse auf das Si 1s-Kernniveau zu ziehen. Führt man den bei der Waferreferenz beobachtbaren Beitrag bei 4,7 eV auf SiO_2 zurück, so ergibt sich für das Si 1s-Kernniveau eine größere chemische Verschiebung als für das Si 2p-Kernniveau (vgl. [172, 173]). Eine grobe Abschätzung für die Silizium-Suboxide erfolgt in Tab. 5.1, in der die Bindungsenergiebereiche für die einzelnen Suboxide aus [172, 173] auf das größere Intervall zwischen SiO_2 und Si-Si in der

Tabelle 5.1.: Versuch der Abschätzung von chemischen Verschiebungen von Siliziumoxiden für das Si 1s-Kernniveau anhand von Referenzwerten des Si 2p-Kernniveaus: Zur Abschätzung werden die Intervalle der einzelnen Suboxide in der Si 2p-Photoemission auf das hier experimentell ermittelte größere Intervall zwischen SiO₂ und Si-Si in der Si 1s-Photoemission interpoliert („übertragen“).

Si 2p	$\Delta(\text{Si}^{4+}, \text{Si}^0)/\text{eV}$	$\Delta(\text{Si}^{3+}, \text{Si}^0)/\text{eV}$	$\Delta(\text{Si}^{2+}, \text{Si}^0)/\text{eV}$	$\Delta(\text{Si}^{1+}, \text{Si}^0)/\text{eV}$
Kim et al. [172]	4,24	2,48	1,75	0,95
Aarnink et al. [173]	3,8	2,5	1,7	1,0
Si 1s (übertragen)	4,5 - 4,9	2,7 - 3,1	1,9 - 2,1	1,1 - 1,2

Si 1s-Photoelektronenspektroskopie interpoliert werden. Die Ergebnisse dieser Interpolation sind in Abb. 5.7 ebenso gezeigt. Die Spektren legen somit eine qualitative Zunahme der Oxidation des Siliziums im Sinne einer höheren Anzahl der die Siliziumatome umgebenden Sauerstoffatome nahe und insgesamt ein hohes Ausmaß der Sauerstoffkoordination der oxidierten Siliziumatome.

Da die Bindungsenergie von Siliziumatomen in Zinksilikat (Zn₂SiO₄) in der Si 2p-Photoelektronenspektroskopie einen ähnlichen Wert aufweist wie in Siliziumoxiden [178, 179], kann aber auch die Existenz von Zinksilikat keineswegs ausgeschlossen werden.

Eine alternative Erklärung für eine sich ändernde chemische Verschiebung bei dünnen SiO₂-Schichten wird beispielsweise in [175, 180–182] gegeben. Hiernach ist die sich ändernde chemische Verschiebung nicht im Rahmen einer sich ändernden chemischen Verbindung der Elemente zu interpretieren, sondern vielmehr Folge von sich mit der Schichtdicke des SiO₂ ändernden Endzuständen des Vielelektronensystems nach der Photoemission.⁹ Dieser Argumentation folgend könnte die durch die thermische Behandlung induzierte zunehmende chemische Verschiebung als Zunahme einer SiO₂-Schichtdicke gedeutet werden. Da eine Zunahme der Dicke einer SiO₂-Schicht auf der Oberfläche des Siliziums aber anhand der Intensitäten der Messungen bei 2010 und 3000 eV sehr unwahrscheinlich erscheint, läge der Schluss auf eine Schichtdickenzunahme von SiO₂ an der Si/ZnO-Grenzfläche nahe. Eine Ab-initio-Rechnung zu chemischen Verschiebungen für SiO₂ in [183] zeigt, dass die chemische Verschiebung sowohl durch die Sauerstoffkoordination des Siliziums als auch durch die Entfernung des SiO₂ von der SiO₂/Si-Grenzfläche beeinflusst wird, weswegen auch hier eine Überlagerung beider Effekte möglich erscheint.

Grenzen der Zwei-Schicht-Modellbetrachtung

Das in Abb. 5.6 in grau gezeigte für den Schichtstapel erwartete Verhalten des *NIV* unter der Annahme einer ausschließlichen Oberflächenoxidation unterschiedlichen Ausmaßes beruht auf Gl. (5.5) und somit implizit auf der Annahme, dass auch die Intensität der Photoelektronen des Siliziums am Schichtstapel durch das für den Wafer gesicherte Zwei-Schicht-Modell hinreichend beschrieben werden kann. Da aber der Schichtstapel im Gegen-

⁹Darüber hinaus sind bei dickeren SiO₂-Schichten Aufladungseffekte wahrscheinlich, welche ab etwa 2-3 nm Schichtdicke zunehmend bedeutender werden. Sich mit der Schichtdicke des SiO₂ ändernde Ausgangszustände können hingegen vernachlässigt werden [175, 180, 181].

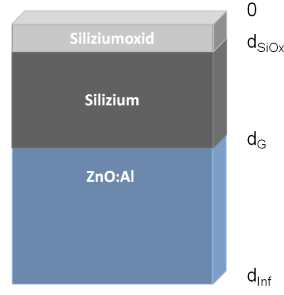


Abbildung 5.8.: Realistischere Beschreibung des Schichtstapels als Drei-Schicht-Modell: Neben der Emission von Elektronen aus der Silizium-Schicht ist am Schichtstapel aufgrund der endlichen Schicht des Siliziums auch Emission von Elektronen aus der ZnO:Al-Schicht zu beobachten.

satz zum Wafer nur eine im Kontext der Photoelektronenspektroskopie endliche Schichtdicke von Silizium aufweist, wird das Intensitätsverhältnis $I_{\text{Si-O}_x}/I_{\text{Si-Si}}$ am Schichtstapel unter der Annahme einer reinen Oberflächenoxidation im Zwei-Schicht-Modell insbesondere für hohe Anregungsenergien und somit hohe IMFP systematisch unterschätzt. Für hohe IMFP wird also die in Abb. 5.6 gezeigte Abschätzung zunehmend fehlerhaft und zeigt zu kleine Werte für das *NIV*, auch ohne Vorhandensein einer Grenzflächenoxidation.

Eine bessere Beschreibung kann anhand des Drei-Schicht-Modells gemäß Abb. 5.8 erfolgen, indem die endliche Schichtdicke der Siliziumdeckschicht auf dem ZnO:Al beachtet wird. Für die Photoelektronenintensitäten des Siliziums vom Schichtstapel gilt dann

$$I_{\text{Si-O}_x} \propto \int_0^{d_{\text{SiO}_x}} \exp\left(-\frac{x}{\text{IMFP}}\right) dx \quad (5.6)$$

und

$$I_{\text{Si-Si}} \propto \int_{d_{\text{SiO}_x}}^{d_G} \exp\left(-\frac{x}{\text{IMFP}}\right) dx. \quad (5.7)$$

Eine Abschätzung für den hierauf basierenden Verlauf des *NIV* unter der Annahme des Nichtvorhandenseins einer Grenzflächenoxidation des Siliziums ist in Abb. 5.9 gezeigt, wobei $d_G = 12$ nm und $d_{\text{Si-O}_x} = 0,6$ nm angenommen wurde. Die Abschätzung für die Dicke des Oberflächenoxids beruht dabei auf der Analyse der Messung bei 3000 eV Anregungsenergie für den in situ-Zustand aus Abb. 5.6.

Der Vergleich des Verlaufs des aus den experimentellen Daten ermittelten *NIV* mit der verbesserten Abschätzung zeigt, dass die Werte für die Messungen im Ausgangszustand auch im Rahmen einer reinen Oberflächenoxidation des Siliziums erklärt werden können, dass aber nach der thermischen Behandlung von einer weiteren Oxidationsquelle ausgegangen werden muss.

Versucht man die Schichtdickenzunahme des Siliziumoxids an der Grenzfläche auf Basis eines Schichtstapels $\text{SiO}_x/\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{ZnO}$ anhand der experimentellen Daten nach und vor der thermischen Behandlung abzuschätzen, so beträgt diese mindestens 0,3 und maximal 3,0 nm. Diese Angabe kann an dieser Stelle jedoch nur als grobe Abschätzung fungieren.¹⁰

¹⁰Eine Berechnung anhand einer zunehmend komplexeren Modellvorstellung ist von der Kenntnis mehrerer

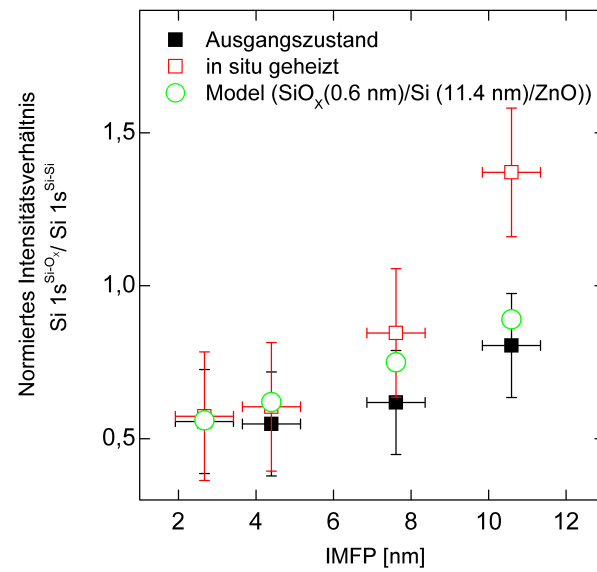


Abbildung 5.9.: Abschätzung des Einflusses einer endlichen Schichtdicke des Siliziums für die SiO_x -Quantifizierung am Schichtstapel: Gezeigt ist das N/V über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge (IMFP) für das in situ-Heizexperiment aus Abb. 5.6 und in grünen Kreisen eine Abschätzung des Verhaltens des N/V für den in Abb. 5.8 gezeigten Schichtstapel unter der Annahme einer insgesamt 12 nm dicken Deckschicht von Silizium/Siliziumoxid auf ZnO:Al. Die Dicke des Oberflächenoxids wird mit 0,6 nm angenommen.

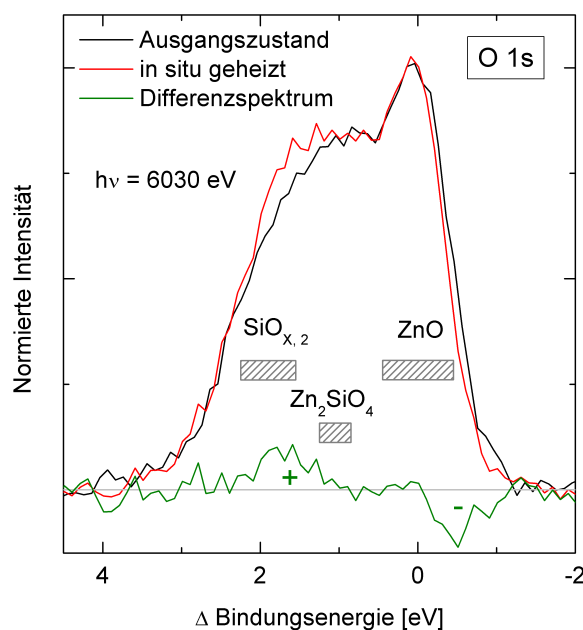


Abbildung 5.10.: O 1s Photoelektronenspektrum für das in situ-Heizexperiment bei 6030 eV Anregungsenergie: Gezeigt ist die integrale Fläche normierte Intensität nach Abzug des Untergrunds. Das Differenzspektrum verdeutlicht relative Verschiebungen des sich aus mehreren Subbeiträgen zusammensetzenden O 1s-Beitrags. Die grauen Balken zeigen Referenzdaten für Energieintervalle möglicher chemischer Verbindungen gemäß Tab. 5.2. Die graue Linie zeigt die Nulllinie.

5.1.2. Sauerstoff 1s-Photoelektronenspektren

Die Analyse der Photoelektronen von Sauerstoff ermöglicht Rückschlüsse auf das Siliziumoxid und das Zinkoxid im Schichtstapel. Abb. 5.10 zeigt die normierte O 1s-Intensität des Schichtstapels für das in situ-Heizexperiment vor und nach der thermischen Behandlung bei 6030 eV Anregungsenergie. Gezeigt ist die Intensität nach Abzug des Untergrunds. Die Energieachse ist als Bindungsenergieunterschied zum vermuteten O 1s-Photoelektronenbeitrag für ZnO dargestellt. Die Normierung des O 1s-Beitrags erfolgt auf gleiche integrale Intensität, um relative Verschiebungen des aus mehreren Subbeiträgen bestehenden O 1s-Beitrags leichter sichtbar zu machen. Referenzwerte für die Bindungsenergie der Photoelektronen möglicher chemischer Verbindungen sind gemäß Tab. 5.2 eingezeichnet.

Man erkennt eine durch die thermische Behandlung induzierte Zunahme der Schulter bei hohen Bindungsenergien. Da Siliziumoxide in diesem Bindungsenergiebereich lokalisiert sind, wird diese Zunahme auch hier auf eine Zunahme von Siliziumoxid zurückgeführt. Darüber hinaus legt das Spektrum eine Abnahme im Bereich des Bindungsenergiebeitrags für ZnO und somit den Schluss nahe, dass die Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche mit einer Abnahme von Zn-O-Bindungen einhergeht. Das Vorhandensein von Zinksilikat

Parameter des Schichtstapels abhängig, die aber nur fehlerbehaftet gegeben sind. Darüber hinaus ist die Quantifizierung der Messdaten mit Fehlern behaftet, ebenso die Bestimmung der IMFP.

Tabelle 5.2.: Referenzwerte für die Bindungsenergie von O 1s-Photoelektronen verschiedener chemischer Verbindungen übertragen auf die Bindungsenergiedifferenz zu ZnO.

O 1s	ZnO/eV	Zn ₂ SiO ₄ /eV	SiO _x /eV	SiO ₂ /eV
Meier et al. [179]	531,0	531,8 ¹¹	532,8	/
Lin et al. [178]	530,4	531,4	/	532,5
Chen et al. [184]	530,15	/	/	/
Futsuhara et al. [185]	530,1	/	/	/
Chao et al. [186]	/	/	532,1 - 532,3	532,4
Böhmer et al. [187]	530,8 ¹²	/	/	532,5
rel. O 1s Position	+/- 0,45	0,85 - 1,25	1,55 - 2,25	

kann aufgrund seiner Bindungsenergie in der O 1s-Photoemission, die zwischen ZnO und SiO_{x,2} lokalisiert ist, aber auch nicht ausgeschlossen werden.

5.1.3. Silizium 2s und Zink 3s-Photoelektronenspektren zur Analyse der Veränderung des Dämpfungsverhaltens der Siliziumdeckschicht

Die Aufnahme von Photoelektronenspektren mit Beiträgen von Silizium und Zink ermöglicht eine Abschätzung über etwaige effektive Veränderungen im Dämpfungsverhalten der Siliziumdeckschicht des Schichtstapels durch die thermische Behandlung. Abb. 5.11 zeigt Spektren mit Beiträgen von Si 2s und Zn 3s des ex situ geheizten Schichtstapels vor und nach der thermischen Behandlung für Anregungsenergien zwischen 2010 und 8040 eV. Die Spektren sind auf das Maximum des Spektrums bei Si 2s (Si-Si) normiert und an dieser Stelle übereinandergelegt, die Energieachse ist als Bindungsenergiedifferenz zum Si 2s(Si-Si)-Beitrag dargestellt. Die entsprechende Darstellung für das in situ-Heizexperiment ist in Abb. 5.12 gezeigt. Bei der geringsten Anregungsenergie von 2010 eV erkennt man sowohl vor als auch nach der thermischen Behandlung keinen Zn 3s-Beitrag im Spektrum, was den Rückschluss auf eine geschlossene Siliziumdeckschicht zulässt. Mit Erhöhung der Anregungsenergie erkennt man in allen Fällen eine relative Zunahme des Zn 3s-Beitrags im Spektrum.

Durch die thermische Behandlung ex situ beobachtet man im Photoelektronenspektrum eine Zunahme des neben dem auf Si-Si-Bindungen zurückführbaren Beitrags bei höheren Bindungsenergien auftretenden Beitrags. Dieser zusätzliche Beitrag kann SiO_x zugeordnet werden. Da dieser Beitrag an relativer Bedeutung im Spektrum durch Erhöhung der Anregungsenergie verliert, kann in Übereinstimmung mit Abschnitt 5.1.1 auf eine durch die thermische Behandlung ex situ induzierte zusätzliche Oberflächenoxidation des Siliziums geschlossen werden.

Darüber hinaus erkennt man eine Zunahme des Zn 3s-Beitrags in allen Spektren zwischen 3000 und 8040 eV durch den ex situ Heizschritt, wobei die absolute Intensitätszunahme für größere Anregungsenergien zu größeren Werten tendiert. Zur Veranschaulichung des

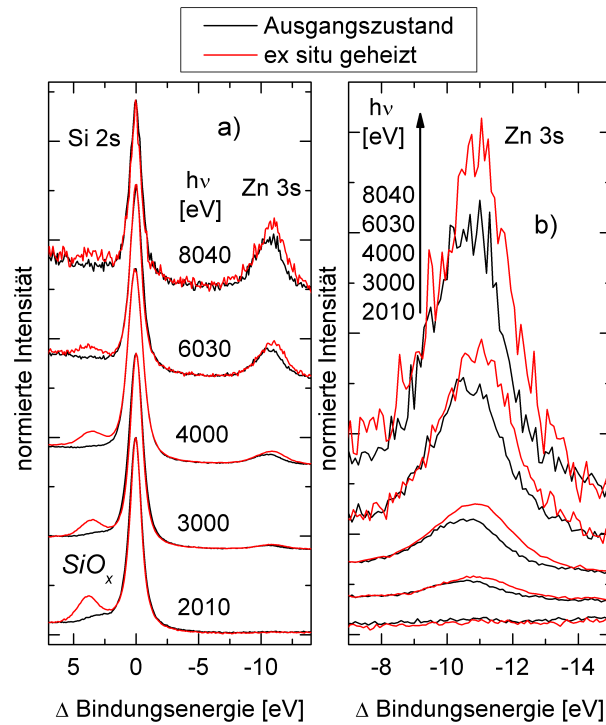


Abbildung 5.11.: Kombinierte Si 2s/Zn 3s-Spektren des ex situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien. Der Ausgangszustand ist in schwarz, der Zustand nach thermischer Behandlung in rot gezeigt. Die Spektren sind auf den Si 2s-Beitrag normiert und die Energieachse als Bindungsenergie differenz zum Si 2s Si-Si-Beitrag (≈ 150 eV [119, 176]) dargestellt. Abbildung a) zeigt die Spektren im Überblick, Abbildung b) eine vergrößerte Darstellung des Zn 3s-Beitrags des Spektrums.

unterschiedlichen Verhaltens der Ab- bzw. Zunahme zwischen dem Si 2s SiO_x - und dem Zn 3s-Beitrag sind die entsprechenden Bereiche des Spektrums in Abb. 5.13 anhand von Differenzspektren der normierten Spektren nach und vor dem Heizschritt gezeigt. Neben der Intensitätszunahme erkennt man auch eine Verschiebung des Zn 3s-Beitrags zu kleineren Werten in der Bindungsenergie. Da die Spektren auf den Si 2s Si-Si-Bindungsbeitrag kalibriert sind, kann nicht unmittelbar auf eine chemische Verschiebung des Zn 3s-Beitrags geschlossen werden. Vielmehr ändert sich die Differenz zwischen Si 2s und Zn 3s, was entweder auf eine Verschiebung in der Bindungsenergie des Siliziums oder des Zinks zurückgeführt werden kann. Darüber hinaus ist auch eine unterschiedliche Bandverbiegung an der Si/ZnO-Grenzfläche zwischen dem amorphen und dem kristallinen Zustand des Siliziums möglich.

Im Vergleich zeigt sich beim in situ-Heizexperiment keine signifikante Differenz bzgl. des Si 2s-Beitrags im Spektrum, was in Übereinstimmung mit Abschnitt 5.1.1 verdeutlicht, dass beim in situ-Heizexperiment keine Zunahme der Oberflächenoxidation des Siliziums auftritt. Eine durch die thermische Behandlung induzierte Zunahme des Zn 3s-Beitrags ist auch hier ersichtlich, jedoch fällt diese deutlich kleiner als beim ex situ-Heizexperiment aus. Des Weiteren ist auch eine etwaige chemische Verschiebung deutlich geringer und tendenziell im Gegensatz zum ex situ-Heizexperiment zu höheren Bindungsenergien zu beobachten.

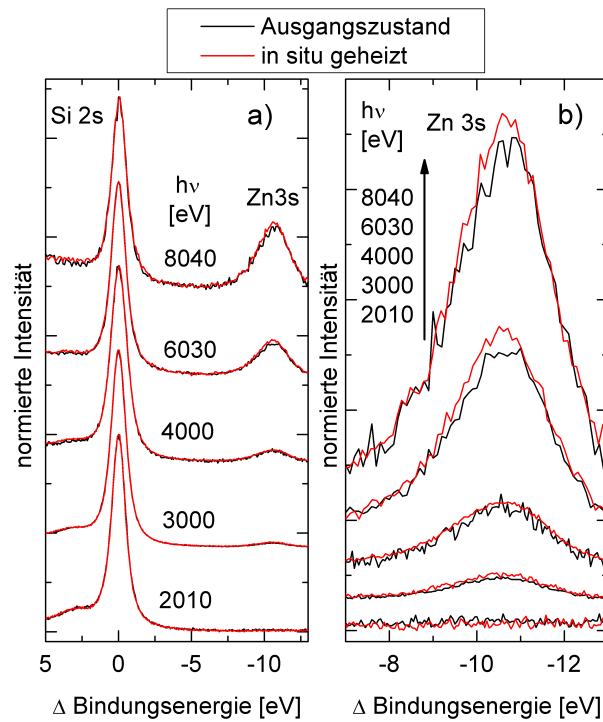


Abbildung 5.12.: Kombinierte Si 2s/Zn 3s-Spektren des in situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien. Der Ausgangszustand ist in schwarz, der Zustand nach thermischer Behandlung in rot gezeigt. Die Spektren sind auf den Si 2s-Beitrag normiert und die Energieachse als Bindungsenergie differenz zum Si 2s Si-Si-Beitrag (≈ 150 eV [119, 176]) dargestellt. Abbildung a) zeigt die Spektren im Überblick, Abbildung b) eine vergrößerte Darstellung des Zn 3s-Beitrags des Spektrums.

Da die Intensität des Zn 3s-Beitrags in den Photoelektronenspektren am Schichtstapel eine Dämpfung durch die Siliziumdeckschicht erfährt und die Intensität des Zn 3s insbesondere beim ex situ-Heizexperiment nach der thermischen Behandlung erhöht ist, kann somit auf eine effektiv geringere Dämpfung nach der thermischen Behandlung geschlossen werden. Um diese näher zu untersuchen, wird im Folgenden die integrale Intensität des Zn 3s-Beitrags in den Spektren bestimmt und auf die integrale Intensität des Si 2s-Beitrags normiert. Bei Letzterem werden sowohl der von Si-Si- als auch der von Si-O_x-Bindungen hervorgerufene Beitrag berücksichtigt.¹³ Der Quotient aus der so normierten Intensität des Zn 3s-Beitrags nach und vor der thermischen Behandlung wird ermittelt („*Normierter Intensitätsquotient (NIQ)*“) und stellt ein Indiz für die relative Änderung der Intensität durch den Heizschritt dar. Die Auftragung des NIQ über der IMFP ist in Abb. 5.14 gezeigt. Man erkennt, dass der NIQ bei dem ex situ-Heizexperiment stets größer als 1 ist und hierbei für kleine IMFP zu größeren Werten tendiert. Nur die Messung bei 8040 eV widerspricht diesem Trend. Beim in situ-Heizexperiment sind die Effekte sehr klein und somit einer exakten Quantifizierung schwer zugänglich.

Im Folgenden wird geprüft, ob das Ergebnis der Quantifizierung kompatibel mit der einfa-

¹³Die Quantifizierung erfolgt hierbei durch Integration der Beiträge nach Abzug des Untergrunds.

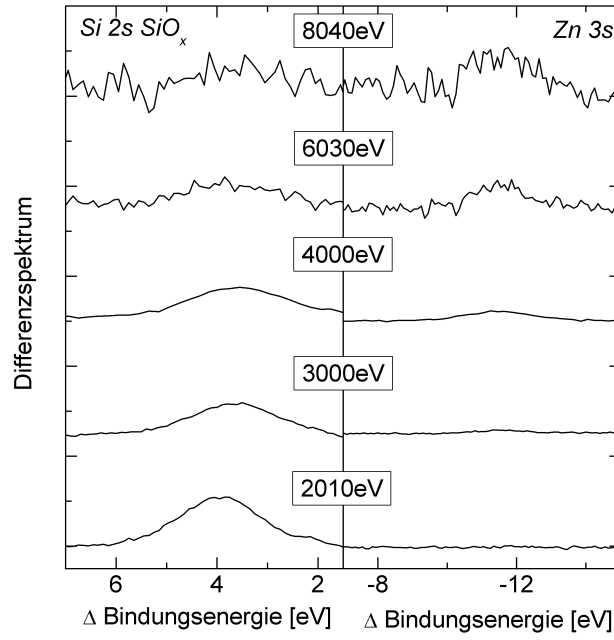


Abbildung 5.13.: Differenzspektren des ex situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien dargestellt an den Stellen der signifikanten Unterschiede im Spektrum. Links ist der Bereich des Si 2s Si-O_x und rechts der des Zn 3s-Beitrags für Anregungsenergien jeweils zwischen 2010 und 8040 eV gezeigt. Die Bindungsenergieachse ist als Differenz zum Si 2s Si-Si-Beitrag (≈ 150 eV [119, 176]) dargestellt.

chen Modellvorstellung einer effektiv dünneren Siliziumdeckschicht nach dem Heizschritt ist. Betrachtet man in Vereinfachung die Deckschicht als homogene Siliziumschicht der Dicke d_G im Ausgangszustand, so werden die Intensitäten durch die Integrale

$$I_{Zn} \propto \int_{d_G}^{\infty} \exp\left(-\frac{x}{IMFP}\right) dx \quad (5.8)$$

und

$$I_{Si} \propto \int_0^{d_G} \exp\left(-\frac{x}{IMFP}\right) dx \quad (5.9)$$

beschrieben. Sei nun die Deckschicht nach dem Heizschritt durch $d = d_G - \Delta d$ beschreibbar, so wäre der Verlauf des NIQ über der IMFP durch folgende Beziehung berechenbar

$$NIQ = \frac{(I_{Zn}/I_{Si})_{\text{geheizt}}}{(I_{Zn}/I_{Si})_{\text{Ausgangsz.}}} = \frac{\exp\left(\frac{d_G}{IMFP}\right) - 1}{\exp\left(\frac{(d_G - \Delta d)}{IMFP}\right) - 1}. \quad (5.10)$$

In Abb. 5.14 ist auch der Verlauf des NIQ über der IMFP gezeigt für den Fall, dass die Siliziumdeckschicht nach dem Heizschritt eine um 1,25 nm geringere Schichtdicke gegenüber einer initialen Schichtdicke von 12 nm aufweisen würde. Die experimentellen Ergebnisse des ex situ-Heizexperiments sind mit dieser Modellbetrachtung kompatibel. Eine reelle

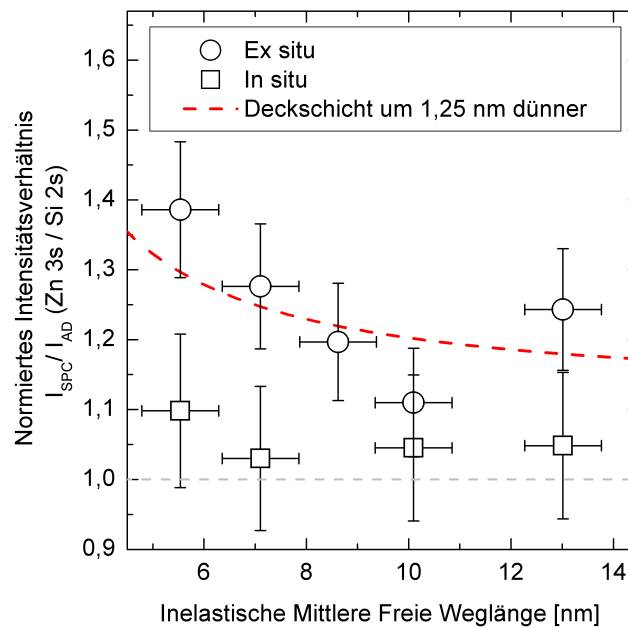


Abbildung 5.14.: Quantifizierung der Zunahme des Zn-Signals durch die thermische Behandlung: Dargestellt ist der Intensitätsquotient der auf die Si 2s-Intensität normierten Zn 3s-Intensität nach und vor der thermischen Behandlung („*Normierter Intensitätsquotient*“ *NIQ*) über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge (IMFP). Sowohl das Ergebnis des ex situ- und des in situ-Heizexperiments ist dargestellt, wie auch ein berechneter Verlauf für eine reduzierte Dicke der dämpfenden Siliziumdeckschicht um 1,25 nm.

und signifikante Abnahme der Dicke der Siliziumdeckschicht ist aber unwahrscheinlich, da selbst unter der Annahme der Kristallisation des amorphen Siliziums die Schichtdicke keine deutliche Änderung erfährt, da im Allgemeinen von nur geringen Unterschieden in den Dichten von amorphem und kristallinem Silizium ausgegangen werden kann [188].¹⁴ Insbesondere bzgl. des ex situ-Heizexperiments ist weiterhin die heizinduzierte Zunahme der Dicke der dämpfenden Schicht durch eine Zunahme der Oberflächenoxidation zu berücksichtigen.¹⁵ Anhand von Abb. 5.6 kann die Zunahme der Oberflächenoxidation auf etwa 1 nm geschätzt werden. Zwar weist SiO₂ auch eine größere IMFP bei gleicher Energie auf (vgl. Abb. 2.8) und die Bildung des SiO₂ geht mit einer Abnahme von Si-Si-Bindungen einher, jedoch werden diese Effekte durch die Zunahme der Dicke der Deckschicht durch die Oxidation überkompensiert.¹⁶ Die Abnahme der Dämpfung der Siliziumdeckschicht im

¹⁴Darüber hinaus könnte spekuliert werden, inwieweit ein Effekt einer abnehmenden Schichtdicke bei zunehmender Dichte der Deckschicht überhaupt zu einer geringeren Dämpfung in der Photoemission führen würde.

¹⁵Eine Betrachtung der Grenzflächenoxidation wird hier nicht näher durchgeführt. Es erscheint unwahrscheinlich, dass diese zu einer resultierenden Abnahme der Dämpfung gegenüber dem Ausgangszustand führen kann.

¹⁶Die IMFP von SiO₂ ist im Bereich der hier betrachteten kinetischen Energien der Elektronen relativ konstant um etwa 20% höher als bei Silizium. Darüber hinaus kommt es zu einer effektiven Abnahme der Siliziumschichtdicke, welche aber durch eine diese deutlich überwiegende Zunahme der Siliziumoxidschichtdicke kompensiert wird. Als grobe Abschätzung kann man formulieren, dass das Entstehen einer

Sinne einer effektiven Schichtdickenabnahme kann also nicht durch faktische Schichtdicken- oder Oxidationseffekte erklärt werden und legt somit vielmehr die Eindiffusion von Zink in die Siliziumdeckschicht mit dem Ergebnis einer signifikanten Erhöhung der Konzentration von Zink in der räumlichen Nähe der Si/ZnO-Grenzfläche nahe. Diese Schlussfolgerung gilt insbesondere für die Untersuchung des ex situ-Heizexperiments.

Die Unterschiede zwischen dem in-situ und dem ex-situ Heizexperiment in Bezug auf die relative Verschiebung des Si 2s und des Zn 3s Beitrags und das unterschiedliche Dämpfungsverhalten des Zn 3s-Beitrags sind nicht trivial verständlich. Insbesondere, da die Dämpfung der Deckschicht beim ex situ-Heizexperiment durch die Zunahme der Oberflächenoxidation nach dem Heizschritt als größer angenommen werden muss als im Ausgangszustand, ist bemerkenswert, dass die deutlichere Anreicherung von Zink bei diesem Experiment zu beobachten ist. Vor dem Hintergrund, dass in Abschnitt 5.1.1 eine Verschmälerung des Si-Si-Beitrags durch die thermische Behandlung im ex situ-Heizexperiment, aber nicht im in situ-Heizexperiment festgestellt werden konnte, welche als Hinweis auf eine Kristallisation des Siliziums gedeutet werden kann, stellt sich die Frage, ob eine Kristallisation des Siliziums über den Begleitumstand der thermischen Behandlung weitergehende chemische Veränderungen an der Si/ZnO-Grenzfläche bewirkt oder ob hierdurch die Anreicherung von Zink erleichtert ist.

5.1.4. Aluminium 1s-Photoelektronenspektren

Da Aluminium als Dotand in ZnO:Al in der Größenordnung von knapp einem Atomprozent vorliegt, wurden auch Photoelektronenspektren von Aluminium am Schichtstapel auf thermisch induzierte Veränderungen untersucht. Abb. 5.15 zeigt Photoelektronenspektren des Al 1s-Kernniveaus vor und nach dem ex situ-Heizschritt für verschiedene Anregungsenergien zwischen 2010 und 6030 eV. Die Intensität ist normiert auf den Untergrund der Spektren und dargestellt nach Abzug des Untergrunds.

Insbesondere die Spektren des Ausgangszustands zeigen ein starkes Rauschen und bei 2010 und 3000 eV keinen Al 1s-Beitrag. Ein solcher wird erst ab 4000 und 5000 eV zunehmend erkennbar. Nach dem Heizschritt ist der Al 1s-Beitrag stärker ausgeprägt, was auf eine effektiv schwächere Dämpfung der Intensität der Al 1s-Photoelektronen durch die Deckschicht hindeutet. Da insbesondere die Spektren im Ausgangszustand ein schlechtes Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufweisen, ist eine Quantifizierung des abnehmenden Dämpfungsverhaltens erschwert. Die gezeigten Spektren legen aber in Verbindung mit den in Abschnitt 5.1.3 gemachten Schlussfolgerungen zur Siliziumdeckschicht eine Anreicherung von Aluminium im Silizium in räumlicher Nähe zur Grenzfläche beziehungsweise eine Eindiffusion von Al oder ZnO:Al in das Silizium nahe.

etwa 1 nm dicken SiO₂-Schicht mit der Abnahme der Schichtdicke des Siliziums um etwa 0,5 nm Silizium einhergeht, da beide eine ähnliche Dichte besitzen [82], die Masse des SiO₂-Moleküls aber etwa das Doppelte der Masse des Siliziumatoms beträgt.

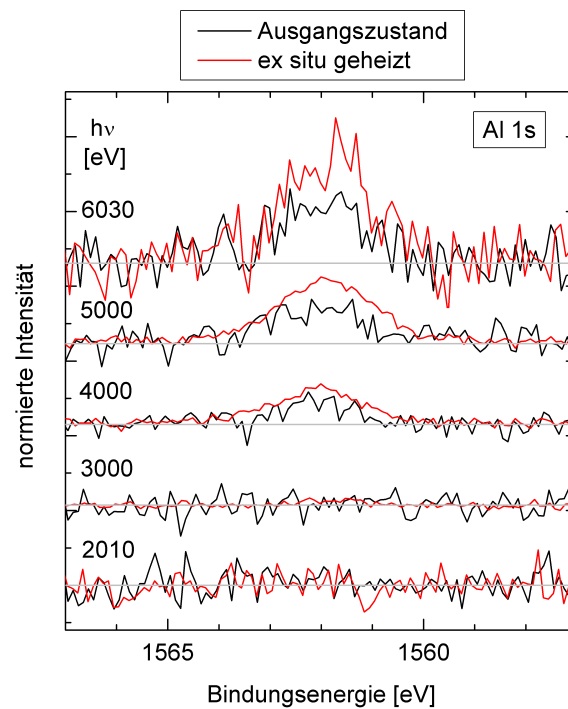


Abbildung 5.15.: Al 1s-Photoelektronenspektren des ex situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien zwischen 2010 und 6030 eV. Die Intensität ist normiert auf den Untergrund und das Signal ist dargestellt nach Abzug des Untergrunds. Die Photoelektronenspektren sind gezeigt über einer absoluten Bindungsenergieskala. Die grauen Linien zeigen die Nulllinien der Intensität.

5.1.5. Diskussion der Ergebnisse

Die zentralen Ergebnisse der HAXPES-Untersuchung an der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche, nämlich die thermisch induzierte Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche sowie die Anreicherung von Zink und Aluminium in der Siliziumschicht in der Nähe der Grenzfläche konnten durch Messungen und Analysen von Photoelektronenspektren verschiedener Kernniveaus, bei denen die Energie der anregenden Röntgenstrahlung in einem weiten Bereich variiert wurde, erzielt werden. Hierbei ist hervorzuheben, dass die durch die thermischen Behandlungen hervorgerufenen Veränderungen in den Photoelektronenspektren im Allgemeinen gering und Schlussfolgerungen erst nach einer detaillierten Analyse möglich sind. Die Notwendigkeit einer solchen ist aber auch technologisch gegeben, da selbst im Rahmen der Photoelektronenspektroskopie geringe chemische Änderungen für das betrachtete Bauteil große Relevanz haben können.

Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche

Zur Untersuchung der Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche wurden die Photoelektronen des Si 1s-Kernniveaus am Schichtstapel gemessen. Während bei dem ex situ-Heizexperiment, also bei der thermischen Behandlung im Rohrofen, auch die Oberflächenoxidation des Siliziums im Schichtstapel deutlich zunimmt und somit der Rückschluss auf das Oxidationsverhalten des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche erschwert ist, konnte durch das in situ-Heizexperiment, bei dem die thermische Behandlung im Vakuum der Hauptkammer der HIKE-Anlage vollzogen wurde, eine weitere Oberflächenoxidation vermieden und die Grenzflächenoxidation separiert untersucht werden. Die Betrachtung der Spektren des in situ-Heizexperiments legt eine Oxidation der Grenzfläche nahe, bei dem ex situ-Heizexperiment sind die Spektren hingegen durch die zunehmende Oberflächenoxidation dominiert.

Eine genauere Beurteilung des Oxidationsverhaltens des Siliziums ist anhand des Vergleichs mit einem Referenzsystem – einem oberflächenoxidierten Silizium-Wafer – möglich, dessen zentrale Eigenschaft im Vergleich zum untersuchten Schichtstapel des Probensystems darin besteht, dass er keine vergrabene Grenzfläche mit ZnO aufweist, an der eine Oxidation des Siliziums ihren Ursprung haben kann. Die Quantifizierung der Oxidation des Silizium-Wafers ist zufriedenstellend im Rahmen eines einfachen Zwei-Schicht-Modells mit einer oberflächlichen Oxidschicht durchführbar. Der Vergleich der aus den experimentellen Daten ermittelten, von der Anregungsenergie abhängigen Quantifizierung der Oxidation mit dem erwartbaren Verhalten für eine reine Oberflächenoxidation des Siliziums im Schichtstapel des Probensystems, welche im Rahmen des Zwei-Schicht-Modells durchgeführt wird, verdeutlicht, dass das beobachtbare Oxidationsverhalten nicht durch eine reine Oberflächenoxidation beschrieben werden kann. Zwar sollte hierbei zur besseren Beschreibung des Schichtstapels eine Erweiterung des einfachen Zwei-Schicht-Modells im Sinne einer endlichen Dicke der Siliziumschicht vorgenommen werden, jedoch wird im Kern der Rückschluss auf eine Oxidation an der Grenzfläche bestätigt.

Bezüglich der Quantifizierung der Oxidation ist hierbei stets die Erzielung tiefsensitiver Informationen durch Übertragung der Anregungsenergie in die IMFP in die Photoelektronen-

intensität dämpfenden Festkörper von zentraler Bedeutung.¹⁷

Die Analyse der Si 1s-Photoelektronen bei 6030 eV des in situ-Experiments zeigt sowohl eine quantitative Zunahme der Oxidation als auch eine chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien, was auf eine qualitative Zunahme der Oxidation des Siliziums im Sinne einer höheren Anzahl koordinierter Sauerstoffatome hindeutet. Eine weitergehende Interpretation der chemischen Verschiebung ist aufgrund der mit der in der Literatur für das Si 1s-Kernniveau vorliegenden geringen Datenbasis im Vergleich zum Si 2p-Kernniveau erschwert. Des Weiteren existieren auch alternative Erklärungen in der Literatur für eine zunehmende chemische Verschiebung bei SiO₂, welche durch Veränderungen im Endzustand des Vielelektronensystems nach der Photoemission hervorgerufen durch eine Schichtdickenzunahme des SiO₂ bedingt sei. Demnach führe also eine dickere SiO₂-Schicht zu einer größeren chemischen Verschiebung. Auch eine Überlagerung beider Effekte, also eine qualitative Zunahme der Oxidation als auch eine Schichtdickenzunahme an der Grenzfläche, ist an dieser Stelle denkbar.

Die Auswertung der O 1s-Photoelektronen am Schichtstapel des in situ-Heizexperiments bekräftigt die Schlussfolgerung einer zunehmenden Grenzflächenoxidation durch die thermische Behandlung und legt nahe, dass diese mit einer Abnahme von Zn-O-Bindungen einhergeht. Hierbei stellt sich die Frage, inwieweit die Bindung von Sauerstoff an Siliziumatome, welcher vorher im ZnO lokalisiert war, die elektrischen Eigenschaften des ZnO verändern kann, insbesondere vor dem Hintergrund, dass Sauerstoffvakanzan mitunter auch in hochdotiertem ZnO:Al eine mögliche zentrale Bedeutung für die Ladungsträgerkonzentration zugesprochen wird. Würde eine etwa 1 nm dicke, geschlossene SiO₂-Schicht an der Si/ZnO-Grenzfläche entstehen, deren Oxidation komplett auf eine darunter befindliche 800 nm dicke ZnO-Schicht als Quelle zurückgeführt wird, so kann grob abschätzend auf eine Veränderung der Konzentration von Sauerstoffvakanzan im Bereich $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ im Volumen des ZnO geschlossen werden, was eine potenzielle Relevanz dieses Effekts für die elektrischen Eigenschaften verdeutlicht.¹⁸

Einen ähnlichen Einfluss könnte natürlich auch die Reduzierung von Al₂O₃ im ZnO haben, da Al₂O₃ in ZnO keine freien Ladungsträger zur Verfügung stellt, in das Gitter eingebaute einzelne Aluminiumatome aber als Hauptursache für die bis zu hohen Ladungsträgerkonzentrationen mögliche Dotierung von ZnO mit Aluminium angesehen werden. Diese Argumentation hat insbesondere für den in Kapitel 4.3 dargestellten mehrstufigen Heizschritt mögliche Relevanz, bei welchem bei einem ersten Heizschritt von aluminiumdotiertem ZnO ohne schützende Deckschicht eine Oxidation des Aluminiums und bei einem nachfolgenden 2. Heizschritt unter einer Siliziumdeckschicht eine partielle Reversibilität der Aluminium-

¹⁷Zur Verdeutlichung soll an dieser Stelle erneut hervorgehoben werden, dass die beobachtete Photoemissionsintensität stets als tiefenabhängige Integration mit exponentiellem Verhalten des Abstands von der Oberfläche verstanden werden muss, d.h. dass von oberflächennahen Schichten bewirkte Beiträge stets auch am deutlichsten in den Spektren sichtbar sind. Es ist keine direkte Selektion auf „tiefe“ Beiträge in der Messung möglich. Eine Erhöhung der Anregungsenergie ermöglicht lediglich zunehmende Photoelektronenbeiträge auch aus tieferen Schichten.

¹⁸Die hier angestellte Abschätzung dient lediglich der Verdeutlichung einer möglichen Relevanz. Nimmt man eine 800 nm dicke ZnO-Schicht an und ferner, dass sich die im ZnO bildenden Sauerstoffvakanzan homogen über die Tiefe der ZnO-Schicht verteilen, so kann obige Größenordnung abgeschätzt werden, wenn man das vorliegende SiO₂ in grober Näherung als in hexagonaler Struktur vorliegend betrachtet und die Abmessungen der Einheitszelle des SiO₂ [189] mit der des ZnO [7] vergleicht.

oxidation vermutet wurde.

Darüber hinaus kann die Ausbildung einer SiO₂-Schicht an der Si/ZnO-Grenzfläche Bedeutung für die elektrischen Eigenschaften des Si/ZnO-Übergangs in der Solarzelle haben. Ist die SiO₂-Schicht hinreichend dick, so könnte sie in einer Zunahme des Serienwiderstands resultieren und somit einer hohen Effizienz der Solarzelle abträglich sein. Untersuchungen zu den Kontaktwiderständen von poly-Si auf ZnO:Al in [190] zeigen aber insgesamt geringe Kontaktwiderstände.

Anreicherung von Zink und Aluminium an der Si/ZnO-Grenzfläche

Anhand der Aufnahme kombinierter Si 2s- und Zn 3s-Photoelektronenspektren bei verschiedenen Anregungsenergien vor und nach der thermischen Behandlung konnte insbesondere für das ex situ-Heizexperiment eine abnehmende Dämpfung der Deckschicht für die Zn 3s-Photoelektronen festgestellt werden, welche auf eine Eindiffusion von Zink oder Zinkverbindungen in die Siliziumdeckschicht mit photoelektronenspektroskopisch signifikanten Konzentrationen insbesondere nahe der Si/ZnO-Grenzfläche zurückgeführt werden muss. Eine Anreicherung von Zink im Silizium beim in situ-Experiment kann anhand der Betrachtung der Spektren vermutet werden, fällt aber deutlich geringer als beim ex situ-Experiment aus. Darüber hinaus legt die Analyse von Al 1s-Spektren beim ex situ-Experiment auch eine Anreicherung von Aluminium an der Si/ZnO-Grenzschicht nahe. Sowohl bzgl. der Zink-, als auch bzgl. der Aluminiumspektren kann aber keine weitergehende Aussage über räumliche Konzentrationsprofile der Elemente oder über sich ändernde chemische Verbindungen getroffen werden. Grundsätzlich ist aber an dieser Stelle festzuhalten, dass die Beobachtung von Anreicherungsprozessen von Metallen in Silizium im Kontext siliziumbasierter Solarzellen insbesondere vor dem Hintergrund relevant ist, dass diese Verunreinigungen auch Rekombinationszentren im Silizium darstellen und sich somit abträglich auf die Effizienz der Solarzelle auswirken können.

Mögliche Ursachen der Unterschiede zwischen dem ex situ- und dem in situ-Experiment

Auch wenn eine etwas geringere Temperatur beim Heizen in situ in der Analysekammer der HIKE-Anlage gegenüber dem ex situ-Heizprozess aufgrund einer fehlenden Temperaturkalibration nicht ausgeschlossen werden kann, erscheint es sehr unwahrscheinlich, dass die beobachteten Unterschiede in Bezug auf die Anreicherung von Zink an der Si/ZnO-Grenzfläche darauf zurückgeführt werden können. Vielmehr ist zu vermuten, dass die Unterschiede zwischen dem ex situ- und dem in situ-Heizexperiment an dieser Stelle darauf zurückzuführen sind, dass beim ex situ-Heizexperiment eine Kristallisation des Siliziums stattgefunden hat, beim in situ-Heizexperiment hingegen nicht, was auch anhand der sich nicht verändernden Breite des Si 1s Si-Si-Beitrags im Spektrum beim in situ-Heizexperiment nahe gelegt wird. Somit deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Kristallisation des Siliziums beim ex situ-Heizexperiment die Anreicherung von Zink im Silizium oder an der Si/ZnO-Grenzfläche begünstigt. Die Ursache für die Nicht-Kristallisation der Siliziumdeckschicht beim in situ-Heizexperiment ist hierbei ein Indiz für eine unterschiedliche Kristallisationskinetik des Siliziums im Vakuum. Um die Nicht-Kristallisation des

Siliziums beim in situ-Experiment rein thermisch erklären zu können, müsste die Probe während des Heizprozesses lediglich eine Temperatur von deutlich unter 600 °C gehabt haben [4], was nach Rücksprache mit der verantwortlichen Wissenschaftlerin des Messaufbaus sehr unwahrscheinlich ist. Während also für die Analyse der Anreicherung von Zink in der Nähe der Si/ZnO-Grenzfläche insbesondere das ex situ-Heizexperiment bedeutend ist, ermöglicht das in situ-Heizexperiment robuste Rückschlüsse in Bezug auf die Oxidation an der Si/ZnO-Grenzfläche. Hierbei ist eine Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche auch beim ex situ-Heizexperiment wahrscheinlich, nur ist diese dort durch die Zunahme der Oberflächenoxidation schwerer experimentell nachzuweisen. Da das ex-situ-Heizexperiment aber den für das Bauteil relevanten Heizprozess widerspiegelt, sind somit grundsätzlich beide Beobachtungen, also sowohl die Siliziumoxidation als auch die Anreicherungsprozesse von Zink und Aluminium an der Si/ZnO-Grenzfläche, zu berücksichtigen.

5.2. Analyse der vormals vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche nach Entfernung der Siliziumdeckschicht

Die Oberfläche des ZnO:Al wurde nach einem ex situ-Heizexperiment unter einer Siliziumdeckschicht von 24 Stunden bei 650 °C mittels Photoelektronenspektroskopie analysiert. Damit die Oberfläche des ZnO:Al als solche untersucht werden kann, wurde ein trockenchemischer Ätzprozess mit SF₆ (vgl. Kapitel 3.4) zur Entfernung des Siliziums nach der Heizbehandlung angewendet.

Hiernach aufgenommene Übersichtspektren bei 2500 eV zeigen neben charakteristischer Photoemission von Zink und Sauerstoff unter anderem auch deutliche Beiträge von Silizium und Fluor, hingegen keinen Beitrag von Schwefel. Um die Oberfläche chemisch tiefensensitiv zu charakterisieren, wurden bei drei verschiedenen Anregungsenergien, und zwar 2500, 3500 und 4500 eV, die wesentlichen Beiträge des Spektrums detailliert vermessen.

5.2.1. Chemische und physikalische Oberflächenanalyse

In Abb. 5.16 sind Si 1s-Photoelektronenspektren von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt über der Bindungsenergie gezeigt. Zur Erleichterung der chemischen Spezifizierung erfolgt die Auftragung über der absoluten Bildungsenergie. Der wesentliche Beitrag der Spektren ist bei etwa 1843,5 eV lokalisiert. Um eine Identifikation zu erleichtern, sind in der Abbildung auch Photoelektronenspektren eines Si/ZnO-Schichtstapels eingezeichnet, welcher als Ausgangszustand in Kapitel 5.1 fungierte und bei dem eine Oberflächenoxidation des amorphen Siliziums festgestellt werden konnte. Der Si-Si-Beitrag ist in diesen Spektren bei etwa 1839,6 eV Bindungsenergie lokalisiert. Man erkennt, dass der Si-Beitrag nach dem trockenchemischen Ätzschritt in etwa bei der Bindungsenergie liegt, bei welcher auch die SiO₂-Beiträge der Siliziumdeckschicht im Ausgangszustand festgestellt werden. Somit legen sowohl der Wert der Bindungsenergie als solcher als auch der Vergleich mit oberflächenoxidiertem Silizium nahe, dass nach dem trockenchemischen Ätzschritt zur Entfernung des Siliziums auf der ZnO-Oberfläche SiO₂ vorliegt.

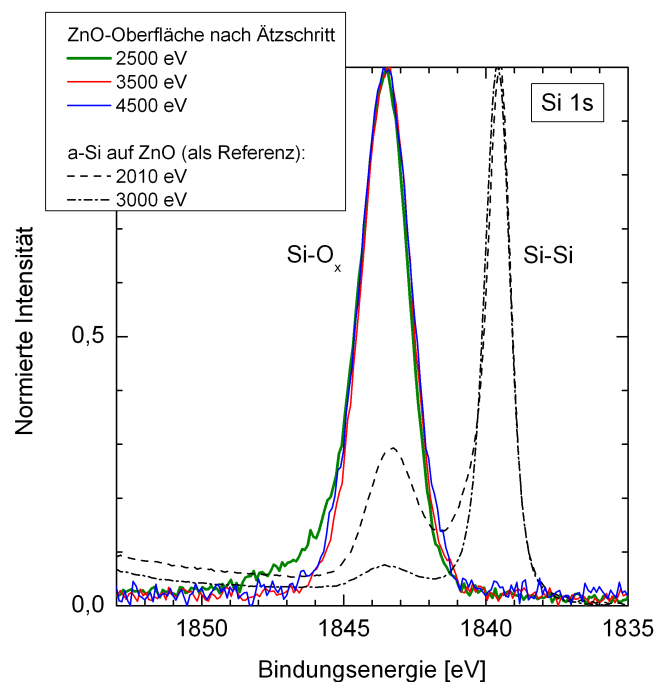


Abbildung 5.16.: Normierte Si 1s-Photoelektronenspektren von der ZnO-Oberfläche über der Bindungsenergie: Neben den Messungen an der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt sind zum Vergleich Spektren von oberflächenoxidiertem amorphem Silizium auf ZnO gezeigt.

Bei der Messung mit der geringsten Anregungsenergie von 2500 eV, also der oberflächensensitivsten Messung der vorliegenden Untersuchung ist ein weiterer Beitrag erkennbar, welcher auf der Hochenergieflanke des Hauptbeitrags des Spektrums liegt. Zur Veranschaulichung ist eine durch Anpassung an das Spektrum identifizierte mögliche Superposition zweier Subbeiträge zur Beschreibung des Spektrums in Abb. 5.17 gezeigt, bei welcher der weitere Beitrag bei etwa 1845 eV positioniert ist. Eine Identifizierung dieses Zusatzbeitrags in der Si 1s-Photoemission ist durch die für dieses Kernniveau wenig umfangreiche Datenbasis in der Literatur erschwert und somit ohne Messung von Referenzproben nicht sicher möglich. Eine nahe liegende Vermutung ist, dass es sich hierbei um einen durch an der Oberfläche adsorbiertes SiF_4 , welches das wesentliche Produkt des Ätzprozesses darstellt, hervorgerufenen Beitrag handelt. Die chemische Verschiebung von SiF_4 wird in der Regel in einem ähnlichen Bindungsenergiebereich festgestellt wie die von SiO_2 . In [191] sind hierfür auf Basis von Si 2p-Photoelektronenspektroskopie 4,4 eV angegeben, in [192] 4,7 eV. Theoretische Berechnungen ermitteln beispielsweise 3,5 eV [193]. In [194] gezeigte Spektren der Si 2p-Photoemission legen auch eine Überlagerung SiO_2 und SiF_4 über der Bindungsenergie nahe, wobei auch große chemische Verschiebungen über 4,0 eV anhand der Betrachtung der Spektren wahrscheinlich erscheinen. Darüber hinaus muss erneut in Erwägung gezogen werden, dass in der Si 1s-Photoemission höhere chemische Verschiebungen als in der Si 2p-Photoemission auftreten können [174] und dass nicht von vornherein von einer Ähnlichkeit der Bindungsenergiwerte in der Si 2p-Photoemission auf eine Ähn-

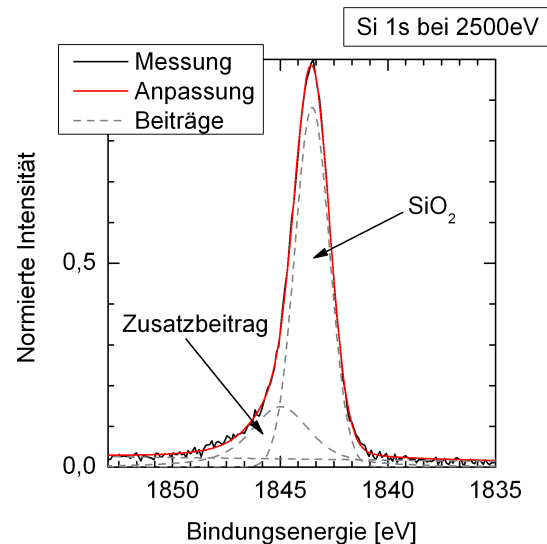


Abbildung 5.17.: Normiertes Si 1s-Photoelektronenspektrum bei der geringsten Anregungsenergie: Zur Anpassung des gemessenen Spektrums werden zwei Beiträge benötigt.

lichkeit der Bindungsenergiewerte in der Si 1 s-Photoemission geschlossen werden kann.

Photoelektronenspektren, welche im Energiebereich der Si 2s und Zn 3s Kernniveaus für verschiedene Anregungsenergien aufgenommen wurden sind in Abb. 5.18 dargestellt. Neben dem Zn 3s-Beitrag bei einer Bindungsenergie von etwa 140,5 eV erkennt man insbesondere bei einer Anregungsenergie von 2500 eV einen Beitrag bei etwa 154,0 eV, welcher auf die schon anhand der Analyse der Si 1s-Photoelektronenspektren festgestellte Oxidation von Silizium zurückgeführt werden kann. Die geringe Intensität im Vergleich zum Zn 3s-Beitrag ist hierbei auf die verglichen mit der Anregungsenergie deutlich geringere Bindungsenergie zurückzuführen. Somit liegt bei diesen Messungen bei Normierung auf den Zinkbeitrag keine hohe Oberflächensensitivität vor.

Um eine Abschätzung über die Schichtdicke der auf dem ZnO befindlichen weiteren Spezies zu erhalten, wird im Folgenden die Dämpfung analysiert, die diese auf das Zn 3s-Signal im Photoelektronenspektrum hat. Hierfür wird die gemessene Intensität auf die Anzahl der Messdurchläufe des Monochromators und den mitdokumentierten Strom in der Ionisationskammer der Beamline während der Messung normiert, um ein Maß für eine absolute Ereignisrate in den Zn 3s-Photoelektronenspektren zu erhalten.¹⁹

Hiernach wurden die absoluten Zn 3s-Intensitäten sowohl der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt als auch von ZnO:Al-Referenzproben bei den drei Anregungsenergien 2500, 3500 und 4500 eV durch Integration in einem festen Energiebereich jeweils nach Abzug des Untergrunds bestimmt. Nimmt man an, dass die Dämpfung im Wesent-

¹⁹Die Anzahl der Durchläufe ist bei stets gleichen Einstellungen am Monochromator ein Maß für die gesamte Messzeit eines jeden Energieintervalls im Spektrum, der Strom in der Ionisationskammer hingegen ein Maß für die Strahlungsintensität der Beamline. Eine Normierung auf den Probenstrom statt des Stroms in der Ionisationskammer ändert die Analyse unwesentlich. Lediglich Änderungen in relativen Intensitätsverhältnissen bis maximal 6 % treten auf. Ein Vergleich mit [195] zeigt auch, dass im Energiebereich der hier benutzten Anregungsenergien keine Absorptionskanten der beteiligten Elemente vorliegen.

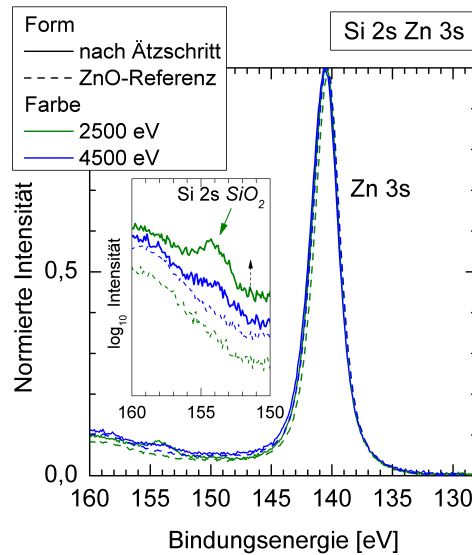


Abbildung 5.18.: Kombinierte Si2s/Zn 3s-Photoelektronenspektren: Zur Übersichtlichkeit sind nur die Messungen bei 2500 und 4500 eV gezeigt. Ergänzend dargestellt sind auch die Spektren einer ZnO:Al-Referenz im Ausgangszustand. Der Einsatz zeigt eine logarithmische Darstellung der Intensität an der Stelle des Si 2s-Beitrags, wobei das Spektrum der Probe bei 2500 eV zur Erhöhung der Übersichtlichkeit leicht nach oben verschoben ist.

lichen durch eine SiO₂-Schicht auf der Oberfläche des trockenchemisch geätzten ZnO:Al hervorgerufen wird, so gilt

$$\frac{I}{I_0} \propto \exp\left(-\frac{d}{IMFP(\text{SiO}_2)}\right), \quad (5.11)$$

wobei I die Intensität an der trockenchemisch geätzten ZnO-Oberfläche und I_0 die Intensität an den Referenzproben bezeichnet. Die Dicke der dämpfenden Deckschicht wird als d bezeichnet und die Inelastische Mittlere Freie Weglänge (IMFP) bei den drei Anregungsenergien wird für SiO₂ berechnet. Eine Auftragung des berechneten Intensitätsverhältnisses über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge ist in Abb. 5.19 gezeigt. Bei allen drei Anregungsenergien ist eine signifikante Dämpfung feststellbar, welche mit Zunahme der Anregungsenergie abnimmt. Diese Beobachtung ist kompatibel mit der Annahme einer geschlossenen dämpfenden Deckschicht und eine Auswertung gemäß Gl. (5.11) lässt auf eine SiO₂-Deckschicht mit etwa 2 nm Dicke schließen.

Abb. 5.20 a) zeigt O 1s-Photoelektronenspektren nach dem trockenchemischen Ätzschritt zur Entfernung des Siliziums für 2500 und 3500 eV als Anregungsenergie. Die Spektrum ist grundsätzlich durch die Überlagerung mehrerer Subbeiträge gekennzeichnet, wobei für die beiden Anregungsenergien eine unterschiedliche Form des sich ergebenden Gesamtbeitrags im Spektrum ersichtlich ist. Hierbei zeigt die Messung mit der geringeren Anregungsenergie eine deutlich ausgeprägtere Schulter im Bereich höherer Bindungsenergie. Um diesen Oberflächenbeitrag genauer zu kennzeichnen, ist in Abb. 5.20 b) für eine Anregungsenergie von 2500 eV der Vergleich mit einer ZnO-Referenz gezeigt. Zur Hervorhebung der Bedeutung unterschiedlicher Subbeiträge zum Spektrum sind die Spektren nach Abzug des

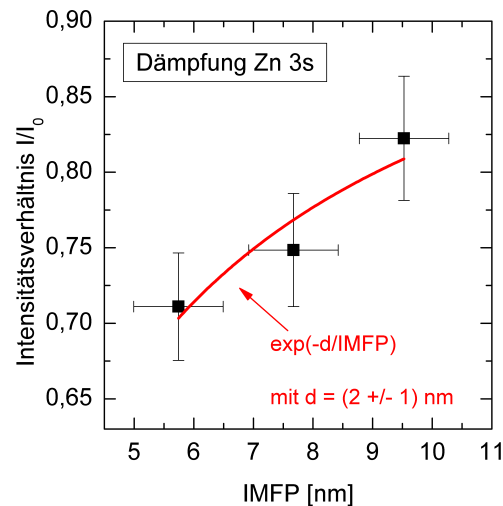


Abbildung 5.19.: Analyse der den Zn 3s-Beitrag dämpfenden Deckschicht: Aufgetragen ist der Quotient der Intensitäten I und I_0 über der Inelastischen Mittleren Freien Weglänge (IMFP) für die drei Anregungsenergien 2500, 3500 und 4500 eV unter der Annahme einer Dämpfung durch SiO_2 . Eine Auswertung gemäß Gl. (5.11) lässt auf eine geschlossene Deckschicht mit einer Dicke von etwa 2 nm schließen.

Untergrunds auf integrale Intensität normiert. Das Differenzspektrum zeigt, dass bei der trockenchemisch geätzten ZnO-Oberfläche ein größerer Beitrag zur Intensität bei knapp 533 eV auf Kosten eines Beitrags bei knapp 531 eV erfolgt. Diese Beobachtung ist somit kompatibel mit der Existenz einer SiO_2 -Schicht auf dem ZnO.²⁰ Grundsätzlich sind aber bei der hier betrachteten ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt auch Verunreinigungen der Oberfläche in diesem Bindungsenergiebereich nicht auszuschließen, wie beispielsweise Wasser oder C–O-Verbindungen, sodass die Differenz zur ZnO-Referenz nicht ausschließlich auf die Existenz von SiO_2 zurückgeführt werden kann.

In Abb. 5.21 ist die Photoemission von F 1s von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt für die Anregungsenergien 2500, 3500 und 4500 eV gezeigt. Eine leichte Asymmetrie des Signals ist erkennbar, sodass ein ergänzender Beitrag zum Spektrum neben dem dominierenden Hauptbeitrag, welcher bei 685,7 eV lokalisiert ist, nicht ausgeschlossen werden kann. In [196] wurde nach einem trockenchemischen Ätzschritt an ZnO mit CF_4 , also einem anderen Ätzgas, eine Bindungsenergie von 685,7 eV in der F 1s-Photoemission festgestellt und auf $\text{Zn}(\text{CF}_x)_y$ zurückgeführt, wobei begleitend dazu in Zn 2p-Photoelektronenspektren ausgehend von der energetischen Lage des ZnO nach dem Ätzschritt eine chemische Verschiebung zu höheren Bindungsenergien festgestellt wurde. Eine solche kann in der hier vorliegenden Untersuchung nicht festgestellt werden. Die Existenz von ZnF_2 ist auch unwahrscheinlich, da dieses in der Regel bei deutlich geringerer Bindungsenergie beobachtet wird (685,1 eV in [197], 684,6 eV in [198]). Insbesondere legt auch die in Abb. 5.19 gezeigte Dämpfung von Zn 3s-Beiträgen nahe, dass auf der Oberfläche der Probe keine Zinkverbindung vorliegt. Somit ist in Betracht zu ziehen, dass der gemessene Beitrag im Spektrum auch auf die schon durch die Analyse der Si 1s-Photoemission

²⁰Vergleiche zur Einordnung der Bindungsenergien möglicher verschiedener Beiträge Tab. 5.2.

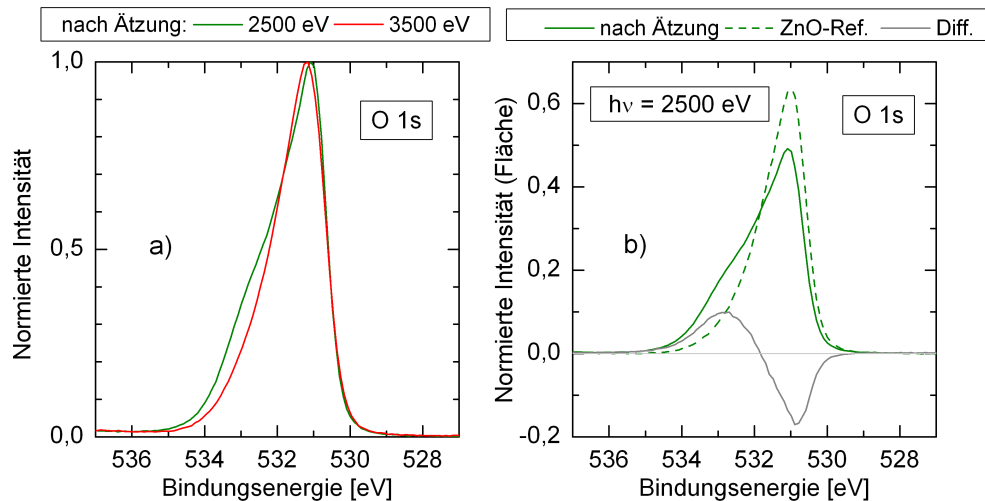


Abbildung 5.20.: O 1s-Photoelektronenspektren von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt und einer ZnO-Referenz: In a) ist die aufs Maximum normierte O 1s-Photoemission an der trockenchemisch geätzten ZnO-Oberfläche für die Anregungsenergien 2500 und 3500 eV gezeigt. In b) ist die nach Abzug des Untergrunds auf die Fläche normierte O 1s-Photoemission der geätzten ZnO-Oberfläche im Vergleich zur ZnO-Referenz für die die Anregungsenergie 2500 eV gezeigt. Die Differenz ist ebenso dargestellt.

nahe gelegte Existenz von Si–F-Bindungen zurückzuführen ist. Bzgl. der Bindungsenergie von Si–F-Bindungen in der F 1s-Photoemission existieren teilweise unterschiedliche Angaben (vgl. [194, 199]).

5.2.2. Diskussion der Ergebnisse

Die Analyse der Photoelektronenspektren der ZnO-Oberfläche nach der thermischen Behandlung und dem Entfernen der Siliziumdeckschicht zeigt, dass für die Photoemission von Zink eine Dämpfung durch eine SiO₂-Deckschicht auf dem ZnO erfolgt. Die Schichtdicke dieser Schicht kann mit etwa 2 nm abgeschätzt werden. Auch weitere chemische Spezies, wie z.B. durch den Ätzprozess hervorgerufene Si–F-Verbindungen, liegen sehr wahrscheinlich auf der Oberfläche des ZnO vor. Dass es sich bei der SiO₂-Deckschicht auf dem ZnO um schon vor dem trockenchemischen Ätzschritt vorliegendes SiO₂ an der Si/ZnO-Grenzfläche handelt, welches in Kapitel 5.1 nachgewiesen werden konnte, liegt nahe, jedoch kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass noch Reste von Silizium selbst nach dem trockenchemischen Ätzschritt auf der Oberfläche des ZnO vorliegen, welche dann oxidieren. Die hier gezeigte Untersuchung ergänzt und stützt somit die Ergebnisse aus Kapitel 5.1, kann sie aber nicht ersetzen in Bezug auf das Ergebnis der Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche während der thermischen Behandlung.

Darüber hinaus ist aber auch die Untersuchung der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt als solche relevant. In [51] wurde die Stabilität von ZnO:Al in feuchter Wärme²¹ nach einer thermischen Behandlung unter einer Siliziumdeckschicht, welche nachfolgend durch einen trockenchemischen Ätzschritt mit NF₃ entfernt wurde,²²

²¹Damp Heat

²²Somit liegt ein Unterschied bzgl. der Ätzgase im Vergleich zur vorliegenden Untersuchung vor. Es ist

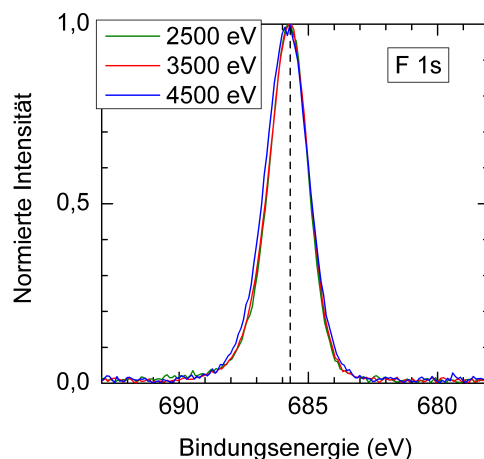


Abbildung 5.21.: Normierte F 1s-Photoelektronenspektren nach der trockenchemischen Ätzung für drei verschiedenen Anregungsenergien.

untersucht und eine gegenüber unbehandeltem ZnO:Al erhöhte Stabilität festgestellt – bei nicht-texturierten Filmen konnte nicht wie sonst üblich eine Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften festgestellt werden. Anhand von SIMS²³-Messungen konnte für die elektrische Degradation in der Folge ein Zusammenhang zur Aufnahmemenge von Wasser durch das ZnO festgestellt werden. Als Ursache der erhöhten Stabilität thermisch unter einer Siliziumdeckschicht behandelter ZnO-Filme wurde in [51] die durch die thermische Behandlung induzierten Veränderungen an den Korngrenzen des ZnO vermutet. Anhand der hier vorliegenden Untersuchung liegt es aber zunächst auch nahe, den möglichen Einfluss der dünnen SiO₂-Deckschicht auf die Stabilität des ZnO zu betonen. Eine dünne SiO₂-Deckschicht könnte das Eindringen von Wasser in das ZnO reduzieren und somit die erhöhte Stabilität in feuchter Wärme erklären. In [200] wurde ebenfalls gezeigt, dass eine dünne Deckschicht – in diesem Fall aus Nickel – mit etwa 2,5 nm Dicke geeignet ist, die Stabilität von ZnO:Al in feuchter Wärme zu erhöhen.

5.3. Vergleich der HAXPES-Untersuchung mit einer Analyse durch Röntgenemissionsspektroskopie

Ein sehr ähnliches Probensystem wie bei der vorliegenden HAXPES-Untersuchung wurde auch in [201] mittels Röntgenemissionsspektroskopie (XES) auf chemische Änderungen an der Si/ZnO-Grenzfläche bei thermischer Nachbehandlung zur Festphasenkristallisation des Siliziums analysiert. Aufgrund des engen Zusammenhangs der Ergebnisse beider Untersuchungen werden sie im Folgenden vergleichend diskutiert. Hierbei kann es im Rahmen dieser Arbeit nicht um eine detaillierte Diskussion der Röntgenemission als solche gehen, vielmehr soll ein Eindruck vermittelt werden, inwieweit beide Methoden auf der Basis ihrer

jedoch eher unwahrscheinlich, dass hierdurch die Chemie der geätzten ZnO-Oberfläche grundlegend verändert wird. NF₃ wird häufig in Siliziumdepositionsanlagen zur Reinigung der Kammerwände eingesetzt.

²³Secondary Ion Mass Spectrometry

spezifischen Stärken geeignet sind, relevante vergrabene Grenzflächen in Dünnschichtsolarzellen zu analysieren.

Die im Rahmen der XES-Untersuchung auf dem ZnO:Al mit PECVD deponierte Deckschicht hatte eine Schichtdicke von etwa 50 nm und der Schichtstapel wurde im Ausgangszustand sowie nach einem ex situ-Heizschritt von 24 und 72 Stunden bei 650°C untersucht.²⁴ Schwerpunktmäßig wurden die Si L_{2,3}- und die O K-Röntgenemission untersucht. Anhand der Messungen der Si L_{2,3}-Röntgenemission des Schichtstapels im Ausgangszustand sowie nach thermischer Behandlung im Vergleich zwischen einer nasschemisch unbehandelten Probe sowie nach einem HF-Ätzschritt der Siliziumoberfläche zur Entfernung des oberflächlichen SiO₂ konnte ein charakteristisches Merkmal der Spektren durch Vergleich mit einer Referenz auf die Existenz von SiO₂ zurückgeführt werden (Abb. 5.22 (b)). Da dieses spezifische Merkmal auch auf der dem ZnO zugewandten Seite des Siliziums nach Entfernen des ZnO durch einen nasschemischen Ätzschritt mit Salzsäure („Rückseite“) sehr ausgeprägt feststellbar ist, kann auf die Existenz und thermisch induzierte Zunahme von SiO₂ an der Si/ZnO-Grenzfläche geschlossen werden (Abb. 5.22 (a)).

Diese Schlussfolgerung konnte durch Messungen der O K-Röntgenemission bestätigt werden. Der Vergleich der nasschemisch unbehandelten Proben im Vergleich des unbedeckten ZnO mit dem Schichtstapel im Ausgangszustand sowie dem Schichtstapel nach thermischer Behandlung zeigt einen Unterschied in den Spektren (Abb. 5.23 (a)), welcher auf die Existenz von SiO₂ zurückgeführt werden kann (Abb. 5.23 (b)). Da dieser Unterschied in den Spektren sehr ausgeprägt bei Messungen mit streifendem Einfall an Proben festgestellt werden konnte,²⁵ welche vorher zur Entfernung des SiO₂ an der Siliziumoberfläche mit HF geätzt wurden (Einsatz in Abb. 5.23 (a)), konnte wie anhand der Si L_{2,3}-Röntgenemission auf die Existenz und Zunahme von SiO₂ an der Si/ZnO-Grenzfläche geschlossen werden. Die Analyse der Zn L_{2,3}-Röntgenemission legte darüber hinaus eine Eindiffusion von Zink in die Siliziumschicht bzw. die Bildung einer mit Salzsäure nicht entfernbaren Zinkverbindung an der Si/ZnO-Grenzfläche nahe.

Die Ergebnisse der HAPXES- und der XES-Untersuchung an der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche vergleichend kann also festgestellt werden, dass beide eine thermisch induzierte Zunahme der Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche zeigen und eine Eindiffusion von Zink oder zinkbasierten Verbindungen in die Siliziumdeckschicht oder Anreicherung derselben an der Si/ZnO-Grenzfläche nahelegen. Darüber hinaus ergänzen sich beide Methoden aufgrund ihrer spezifischen Stärken und erlauben so insgesamt ein besseres Verständnis der Si/ZnO-Grenzfläche.

Als eine wesentliche Stärke der XES ist aufgrund der größeren Dämpfungslänge von Röntgenphotonen gegenüber Elektronen im Festkörper die Möglichkeit der Untersuchung von vergrabenen Grenzflächen unter deutlich dickeren Deckschichten zu nennen. Im vorliegenden Fall war so die Untersuchung der Si/ZnO-Grenzfläche unter einer 50 nm dicken Silizi-

²⁴Es handelte sich um die gleiche Art und Weise der thermischen Behandlung wie beim ex situ-Heizschritt der HAXPES-Untersuchung.

²⁵Die Energie der anregenden Röntgenstrahlung von 550 eV hat eine große Dämpfungslänge von mehreren 100 nm der O K-Röntgenemission zur Folge, weswegen Messungen bei streifendem Einfall geeignet sind, eine Erhöhung der Sensitivität der Spektren für oberflächennahe Bereiche zu bewirken.

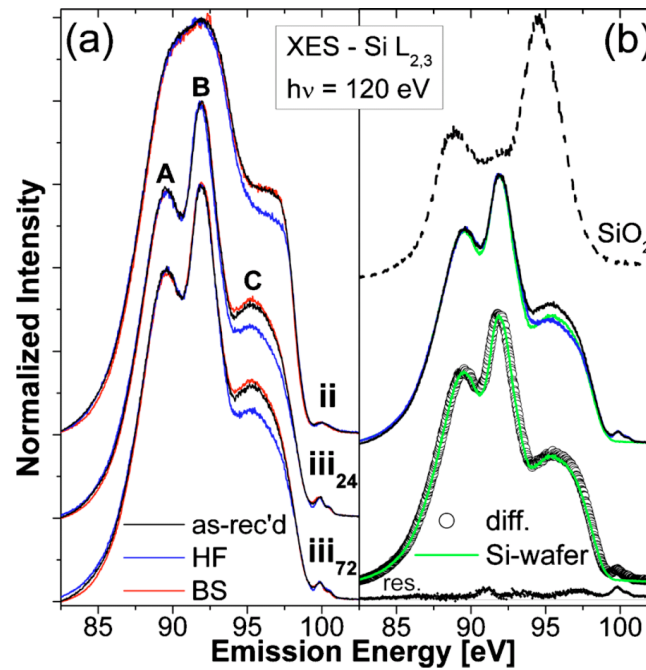


Abbildung 5.22.: Si L_{2,3}-Röntgenemissionsergebnisse aus [201]: Abbildung (a) zeigt normierte Si L_{2,3}-Röntgenemissionsspektren des Schichtstapels im Ausgangszustand (ii), nach einem 24-stündigen Heizschritt (iii₂₄) sowie nach einem 72-stündigen Heizprozess (iii₇₂). Hierbei sind die Spektren im Zustand ohne weitere nasschemische Probenbehandlung („as-rec'd“, schwarz), im Zustand nach einem HF-Ätzschritt an der Oberfläche („HF“, blau) und die Spektren von der „Rückseite“ der Siliziumschicht („BS“, rot) dargestellt. Die Anregungsenergie beträgt 120 eV, die Großbuchstaben (A,B,C) benennen spezifische bekannte spektrale Beiträge in der Röntgenemission von kristallinem Silizium. Abbildung (b) zeigt oben eine SiO₂-Referenz (schwarz gestrichelt) sowie mittig die nasschemisch unbehandelte (schwarz) und HF-geätzte Probe (blau) aus (iii₇₂) zusammen mit einem HF-geätzten Si-Wafer (grün). Ebenso ist ein Differenzspektrum (schwarze Kreise) dargestellt („diff.“=“as-rec'd(iii₇₂)“-0,07 · “SiO₂“). Das Residuum („res.“) zum Spektrum des HF-geätzten Wafers ist ebenfalls dargestellt.

umschicht möglich. Die Deposition einer dickeren Deckschicht ist hierbei in der Deposition leicht handhabbar, darüber hinaus ist der untersuchte Schichtstapel in seinen physikalischen Eigenschaften dem relevanten Schichtstapel in der Solarzelle sehr ähnlich. Weitere Vorteile der Röntgenemission sind mit ihrer hohen Selektivität für spezifische elektronische Rekombinationsprozesse und das geringe Vorhandensein von inelastisch gestreuten Röntgenphotonen gegeben. Des Weiteren kann auch festgestellt werden, dass die spektralen Details der Röntgenemission von Silizium sehr empfindlich auf die vorliegende Gitterordnung und Kristallinität des Materials sind (vgl. Abb. 5.22 (a)²⁶). Eine weitere grundsätzliche Stärke der Röntgenemission ist ihre Anwendbarkeit auch bei Aufladungseffekten an den untersuchten Proben.²⁷

²⁶Die Beschreibung des Festphasenkristallisationsverhaltens und der kristallinen Qualität von Silizium durch Röntgenemissionsspektroskopie ist Bestandteil einer weiteren Kooperation mit der Nachwuchsgruppe und unter anderem Inhalt der geplanten Dissertation von Dominic Gerlach.

²⁷So wurde der erfolglose Versuch der Untersuchung von Si/SiN-Grenzflächen mittels HAXPES unternommen, bei denen die Proben ausgeprägte Aufladungseffekte zeigten und so eine detaillierte Analyse verhinderten.

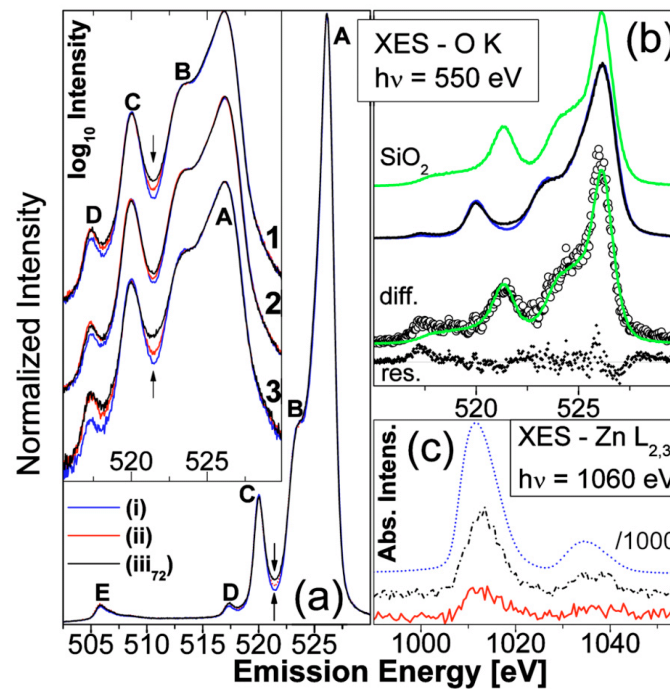


Abbildung 5.23.: O K-Röntgenemissionsergebnisse aus [201]: Abbildung (a) zeigt die normierte Intensität der Probe ohne Siliziumdeckschicht (i, blau), mit Siliziumdeckschicht ohne thermische Behandlung (ii, rot) und mit Siliziumdeckschicht nach 72-stündiger thermischer Behandlung (iii₇₂, schwarz) jeweils ohne nasschemische Behandlung der Probe. Die eingesetzte Grafik zeigt die normierte Intensität dieser drei Proben in logarithmischer Darstellung vor nasschemischer Behandlung (1), nach einem HF-Ätzschritt an der Siliziumoberfläche zur Entfernung des oberflächlichen Siliziumoxids (2) sowie nach dem HF-Ätzschritt bei streifendem Einfall (3). Die Großbuchstaben (A-E) benennen bekannte spezifische spektrale Beiträge. Abbildung (b) zeigt die O K-Röntgenemission einer SiO₂-Referenz (grün) sowie die Messungen bei streifendem Einfall für (i, blau) und (iii₇₂, schwarz) nach HF-Ätzung. Ein gewichtetes Differenzspektrum (schwarze umrandete Kreise) ist dargestellt („diff.“ = „(iii₇₂)“ - 0,86 · (i)) sowie das Residuum („res.“) zur SiO₂-Referenz. Abbildung (c) zeigt die Zn L_{2,3}-Röntgenemission in absoluter Intensität der Probe (i, blau gepunktet, dividiert durch 1000) sowie der Rückseiten der Siliziumschichten der Proben (ii, rot) und (iii₇₂, schwarz). Die Messungen der O K-Röntgenemission erfolgten bei einer Anregungsenergie von 550 eV, die der Zn L_{2,3}-Röntgenemission bei 1060 eV.

Eine ganz wesentliche Stärke der hier durchgeführten HAXPES-Untersuchung zur Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche besteht darin, dass die thermische Behandlung auch in situ, also im Vakuum der Hauptkammer der HIKE-Anlage durchgeführt werden konnte und keine nasschemischen Ätzschritte zur Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche benötigt wurden. Auch ist allgemein die chemische Analyse in der Photoelektronenspektroskopie anhand von chemischen Verschiebungen einfacher möglich und es existieren zumindest in der Regel detaillierte Daten anhand von XPS-Untersuchungen. Anhand der Analyse der Photoelektronen des Sauerstoffs am Schichtstapel des Probensystems ist so auch ein Rückschluss auf die Quelle der Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche grundsätzlich möglich. Darüber hinaus ermöglicht die HAXPES-Untersuchung durch Analyse identischer Kernniveaus bei einer großen Variation der Energie der anregenden Röntgenphotonen eine sehr empfindlich abgestufte Tiefenanalyse.

5.4. Zusammenfassung

Dieses Kapitel zeigt eine chemische Analyse der Si/ZnO-Grenzfläche mittels Hartröntgen-Photoelektronenspektroskopie und fokussiert dabei auf die Änderungen an der Grenzfläche bei thermischer Behandlung, wie sie zur Herstellung von polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzellen notwendig ist. Gegenüber in der Literatur vorliegenden Untersuchungen der Si/ZnO-Grenzfläche mittels Photoelektronenspektroskopie [179, 187] ist durch die Variation der Anregungsenergie und die Nutzung harter Röntgenstrahlen eine chemische Analyse der Grenzfläche unter dickeren Deckschichten möglich. Hierbei ist eine hinreichende Dicke der Siliziumdeckschicht für die Analyse der relevanten Si/ZnO-Grenzfläche in polykristallinen Siliziumdünnschichtsolarzellen unbedingte Voraussetzung.

In Kapitel 5.1 wird die vergrabene Si/ZnO-Grenzfläche unter einer etwa 12 nm dicken Siliziumdeckschicht untersucht und analysiert, welche chemischen Änderungen sich bei einer thermischen Behandlung von 24 Stunden bei 650 °C an der Grenzfläche vollziehen. Als wesentliche Ergebnisse kann auf eine thermisch induzierte Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche und auf eine Anreicherung von Zink und Aluminium im Silizium in der Nähe der Si/ZnO-Grenzfläche geschlossen werden. Während die Oxidation des Siliziums an der Si/ZnO-Grenzfläche mit ZnO als Sauerstoffquelle auch potenziell bedeutend für die elektrischen Eigenschaften des ZnO sein kann, ist der Umstand eines Eindringens von Verunreinigungen aus dem ZnO in das Silizium potenziell relevant für die elektrische Qualität des Siliziums in der Solarzelle.

Ausgangspunkt einer tiefensensitiven Analyse des Probensystems sind hierbei stets die Variation der Anregungsenergie in einem weiten Energiebereich zwischen etwa 2 und 8 keV und die Analyse des Dämpfungsverhaltens der spezifischen Beiträge des Photoelektronenspektrums. Von zentraler Bedeutung für die Untersuchung und die genannten Schlussfolgerungen ist die Durchführung eines ex situ- und eines in situ-Heizexperiments, wobei bei Ersterem der Heizschritt, wie bei der Prozessierung der auf Festphasenkristallisation basierenden Solarzellen üblich, in einem Rohrofen und bei Letzterem im Vakuum der Analysekommer vollzogen wurde. Ein Vergleich der Messergebnisse an den Probensystemen mit denen an einem oberflächenoxidierten Silizium-Wafer als Referenz und die Betrachtung einfacher theoretischer Modellsysteme zeigen, dass die an den Probensystemen beobachtbare Oxidation des Siliziums nicht durch eine reine Oberflächenoxidation beschrieben werden kann und zusätzlich eine Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche angenommen werden muss. Eine Analyse der Photoemission von Sauerstoff legt hierbei nahe, dass die Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche durch Sauerstoff des ZnO ermöglicht wird. Der Schluss auf eine Anreicherung von Zink und Aluminium an der Si/ZnO-Grenzfläche bzw. im Silizium wird ermöglicht durch einen Vergleich des Zustands nach der thermischen Behandlung und dem Ausgangszustand insbesondere beim ex situ-Heizexperiment.

In Kapitel 5.2 wird die vormalig vergrabene Si/ZnO-Grenzfläche nach thermischer Behandlung und Entfernen der Siliziumdeckschicht durch einen trockenchemischen Ätzprozess als Oberfläche des ZnO untersucht. Als zentrales Ergebnis kann hier die Identifizierung einer

das ZnO abdeckenden SiO₂-Schicht von etwa 2 nm Dicke gelten. Hierbei ist es wahrscheinlich, dass es sich um die in Kapitel 5.1 identifizierte Oxidschicht an der Si/ZnO-Grenzfläche handelt, insbesondere, weil die Selektivität des Ätzschritts für Silizium deutlich höher als für Siliziumoxid ist. Jedoch kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich nach dem Ätzschritt auch noch Reste von Silizium auf dem ZnO befinden, welche nachfolgend oxidieren. Vor diesem Hintergrund ist zu betonen, dass die Untersuchung nach dem trockenchemischen Ätzschritt nicht geeignet ist, die Analyse der vergrabenen Grenzfläche in Kapitel 5.1 zu ersetzen. Die Untersuchung der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt ist aber auch insofern bedeutend, als das ZnO:Al sich in diesem Zustand als stabil gegenüber Degradation der elektrischen Eigenschaften in feuchter Wärme gezeigt hat. Als Ursache der erhöhten Stabilität ist die Existenz der SiO₂-Deckschicht möglich, welche das Eindringen von Wasser in das ZnO:Al erschweren könnte.

Die hier gezeigte Untersuchung der vergrabenen Si/ZnO-Grenzfläche durch Photoelektronenspektroskopie wird in Kapitel 5.3 mit einer Untersuchung der entsprechenden Grenzfläche mittels Röntgenemissionspektroskopie verglichen. Hierbei wird auf die spezifischen Stärken beider Methoden und somit darauf eingegangen, wie beide Methoden sich zur Vervollständigung des Bildes der Si/ZnO-Grenzfläche bei thermischer Behandlung ergänzen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit analysiert die Veränderungen in aluminiumdotiertem Zinkoxid und an der vergrabenen Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche, wie sie durch eine thermische Behandlung des aluminiumdotierten Zinkoxids unter einer Siliziumdeckschicht auftreten. Die Analyse dieser Veränderungen ist zunächst dadurch motiviert, dass thermische Nachbehandlungen von Silizium auf Zinkoxid integraler Bestandteil der Prozessierung bei der Herstellung auf Festphasenkristallisation basierender polykristalliner Silizium-Dünnschichtsolarzellen sind. Darüber hinaus ist die thermische Behandlung von aluminiumdotiertem Zinkoxid auch materialwissenschaftlich und technologisch relevant, da hierbei Veränderungen der elektrischen und optischen Eigenschaften des Materials auftreten.

Die Analyse der sich durch die thermische Behandlung ändernden Volumeneigenschaften des aluminiumdotierten Zinkoxids wird durch elektrische, optische und die Struktur untersuchende Messungen der Dünnschichtanalytik vollzogen. Die Untersuchung der Si/ZnO-Grenzfläche erfolgt experimentell und methodisch aufwendig durch Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II. Die Analyse des Einflusses der thermischen Behandlung erfolgt generell durch den Vergleich thermisch behandelter Proben mit identischen Proben im Ausgangszustand. Von zentraler Bedeutung für die Auswertung und Interpretation der Messergebnisse beider Untersuchungsgegenstände, also sowohl in Bezug auf die Volumeneigenschaften des aluminiumdotierten Zinkoxids als auch in Bezug auf die Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche, ist der Vergleich mit zu erwartenden Ergebnissen an theoretisch betrachteten Modellsystemen, welche idealisiert die für die jeweilige Untersuchung wesentlichen Eigenschaften des Probensystems abbilden.

Thermische Nachbehandlungen unter Siliziumdeckschichten können die elektrischen und optischen Eigenschaften von aluminiumdotiertem Zinkoxid wesentlich verbessern. Hierbei kommt es insbesondere zu einer Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger, teilweise auch zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration. Während eine Veränderung der Ladungsträgerkonzentration experimentell vielschichtig, also sowohl vom eigentlichen Zinkoxid als auch vermutlich vom verwendeten Substrat und der genauen Art und Dauer der thermischen Behandlung abhängig ist und sich somit verschiedene physikalische Ursachen wahrscheinlich überlagern, wie beispielsweise eine Aktivierung vorliegender Dotanden oder eine ergänzende extrinsische Dotierung, kann die Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger auf eine Reduzierung der Defektdichte an den Korngrenzen und darüber hinaus auf eine Erhöhung der Mobilität in den Kristalliten zurückgeführt werden. Die Erhöhung der Mobilität ist in elektrischen Transportmessungen feststellbar, wird aber auch durch eine geringere Absorption in optischen Messungen nahegelegt.

Eine parallele Verbesserung der elektrischen und optischen Eigenschaften durch eine Erhöhung der Mobilität ist auch technologisch bedeutend, da die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften grundsätzlich die Nutzung dünnerer Filme mit gleichem Schichtwiderstand ermöglicht, deren optische Eigenschaften neben einem positiven Effekt der Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger auch durch eine herabgesetzte Schichtdicke verbessert sind.

Die thermische Nachbehandlung zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften ist auch auf industriell hergestelltes aluminiumdotiertes Zinkoxid bei Anpassung der Parameter der thermischen Behandlung übertragbar.

Des Weiteren können mehrstufige Heizprozesse innerhalb gewisser Grenzen eine gezielte Variation der elektrischen und optischen Eigenschaften von aluminiumdotiertem Zinkoxid ermöglichen. So erhält man im Ergebnis Filme mit einer erhöhten Mobilität der Ladungsträger und einer gegenüber dem Ausgangszustand herabgesetzten Ladungsträgerkonzentration. Hierbei dient ein erster Heizschritt ohne schützende Deckschicht der Degradation der Ladungsträgerkonzentration und ein zweiter unter einer Siliziumdeckschicht einer teilweisen Erholung der Ladungsträgerkonzentration und einer deutlichen Erhöhung der Mobilität.

Heizbehandlungen zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften sind auch an nasschemisch texturierten Proben möglich sowie auch grundsätzlich bei Nutzung alternativer Deckschichten. Ebenso eignen sich schnelle Heizprozesse bei hohen Temperaturen, wie sie bei der Prozessierung von Dünnschichtsolarzellen oft angewendet werden, für eine Verbesserung der elektrischen Eigenschaften.

Zentrale Ergebnisse der Analyse der Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche bei thermischer Behandlung sind die Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche und die Anreicherung von Zink und Aluminium im Silizium in der Nähe der Grenzfläche. Untersuchungsgegenstand der Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen ist hierbei stets ein Schichtstapel, bei dem auf aluminiumdotiertem Zinkoxid etwa 12 nm Silizium deponiert werden. Durch Variation der Energie der anregenden Röntgenstrahlung zwischen etwa 2 und 8 keV und somit effektiv eine Variation der Energie der austretenden Photoelektronen erhält man Messergebnisse mit unterschiedlicher Tiefeninformation am Probensystem, die grundsätzlich eine Separation von Oberflächen- und Grenzflächeneffekten erlauben.

Der Schluss auf eine Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche ist bei Heizbehandlungen im Rohofen durch eine Zunahme des Oxids auf der Oberfläche des Siliziums erschwert. Robuste Rückschlüsse werden erst durch ein Heizexperiment im Vakuum der Analysekammer möglich, bei dem die Oberfläche des Siliziums nicht weiter oxidiert. Die Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche weist hierbei auf das aluminiumdotierte Zinkoxid als Sauerstoffquelle, was bei der Interpretation insbesondere von Veränderungen der Ladungsträgerkonzentration im ZnO:Al grundsätzlich berücksichtigt werden muss, da sowohl die Reduktion von Aluminiumoxid als auch Sauerstoffvakanzanzen relevant für die Existenz von freien Ladungsträgern im aluminiumdotierten Zinkoxid sein können.

Die Anreicherung von Zink und Aluminium durch die thermische Behandlung zeigt sich insbesondere nach Heizbehandlungen der Proben im Rohofen und deutlich weniger ausgeprägt bei Heizprozessen im Vakuum. Da dieser Unterschied sehr wahrscheinlich nicht auf Unterschiede in der Temperatur oder Dauer des Heizprozesses zurückgeführt werden kann und außerdem in der Photoemission spektrale Hinweise dafür vorliegen, dass das Silizium beim Heizprozess im Vakuum nicht kristallisiert ist, kann diese Beobachtung als Indiz für eine durch die Festphasenkristallisation begünstigte Verunreinigung von Zink und Aluminium im Silizium an der Grenzfläche zum Zinkoxid gedeutet werden, die über die durch die rein thermische Behandlung hervorgerufene Verunreinigung hinausgeht.

Photoelektronenspektroskopie nach thermischer Behandlung und Entfernen der Siliziumdeckschicht durch einen trockenchemischen Ätzschritt zeigt, dass auf der Oberfläche des Zinkoxids eine das Zinksignal dämpfende Deckschicht von Siliziumdioxid vorliegt. Diese Beobachtung ist bei der Interpretation der erhöhten Stabilität dieser Filme in feuchter Wärme miteinzubeziehen.

Ausblick

Während also vom Standpunkt des aluminiumdotierten Zinkoxids einer Anwendung in auf Festphasenkristallisation basierenden Siliziumdünnschichtsolarzellen keine Gründe entgegenstehen, vielmehr die verbesserten elektrischen und optischen Eigenschaften bei thermischer Behandlung unter Siliziumdeckschichten diese sogar ratsam erscheinen lassen, können die Oxidation des Siliziums an der Grenzfläche zum Zinkoxid und die Anreicherung von Zink und Aluminium im Silizium an der Grenzfläche grundsätzlich abträglich für die Effizienz der Solarzelle sein. Vor dem Hintergrund, dass in [190] Kontaktwiderstandsmessungen von festphasenkristallisiertem Silizium auf aluminiumdotiertem Zinkoxid insgesamt auf geringe Kontaktwiderstände schließen lassen, erscheint insbesondere die Anreicherung von Zink und Aluminium im Silizium in der Nähe der Grenzfläche zum Zinkoxid für die Solarzelle Bedeutung zu haben. An dieser Stelle sind die Entwicklung und Anwendung optimierter Diffusionsbarrieren auf dem Zinkoxid zu erwägen. Im optimalen Fall wären diese transparent und hinreichend dünn und leitfähig, um eine elektrische Kontaktierung der eigentlichen Solarzelle über das Zinkoxid weiter zu ermöglichen. Erste Schritte zur Erprobung von transparenten Deckschichten bei thermischer Behandlung des Zinkoxids wurden mit Siliziumnitrid in der vorliegenden Arbeit grundsätzlich erfolgreich durchgeführt. Da in [4] durch Implementierung einer Siliziumnitrid-Schicht zwischen dem Silizium und dem aluminiumdotierten Zinkoxid Solarzellen mit höherer Effizienz als ohne Zwischenschicht prozessiert werden konnten, erscheint eine Bauteiloptimierung auf Basis der Schichtreihenfolge Silizium/Siliziumnitrid/Zinkoxid sowohl aus Sicht des Siliziums als auch aus Sicht des Zinkoxids sinnvoll. Darüber hinaus wäre es reizvoll, die Anwendung thermisch behandelter aluminiumdotierter Zinkoxid-Schichten in anderen Dünnschichtkonzepten zu erproben, wie beispielsweise in a-Si/ μ c-Si-Tandemsolarzellen. So könnte überprüft werden, ob die verbesserten Eigenschaften des aluminiumdotierten Zinkoxids auch positiv für Solarzellen nutzbar gemacht werden können.

Die wissenschaftlich und technologisch relevante Frage der Veränderung der Ladungsträgerkonzentration durch thermische Nachbehandlungen kann nur durch Variation der Proben-systeme und Heizbehandlungen bei Anwendung mehrerer Untersuchungsmethoden weiter aufgeklärt werden. Sekundärionen-Massenspektrometrie könnte hierbei ermöglichen, extrinsische Dotierung durch aus dem Glas diffundierende Kontaminationen oder durch Wasserstoff (Deuterium) aus mit Gasphasenabscheidung deponierten Deckschichten zu identifizieren oder auszuschließen.

In Bezug auf die Photoelektronenspektroskopie mit harten Röntgenstrahlen konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, wie diese zur Analyse einer für die Silizium-Dünnschichtphotovoltaik relevanten Grenzfläche genutzt werden kann. Hier gilt es weitere relevante vergrabene Grenzflächen zu identifizieren oder die Silizium/Zinkoxid-Grenzfläche bei weiteren Prozessierungsschritten zu untersuchen, die integraler Bestandteil der Solarzellprozessierung sind, wie beispielsweise schnelle Heizprozesse bei hohen Temperaturen. Eine Untersuchung vergrabener Grenzflächen ist insbesondere dort empfehlenswert, wo eine Optimierung der Grenzfläche wesentliche Beiträge zur Bauteiloptimierung liefern kann und hierfür ein genaues Verständnis der Grenzfläche unabdingbar ist.

A. Anhang

A.1. Ergänzende Untersuchungen zur thermischen Behandlung von ZnO:Al

In diesem Abschnitt sind ergänzende Untersuchungen zur thermischen Nachbehandlung von ZnO:Al unter schützenden Deckschichten gezeigt. Jeder Unterabschnitt fokussiert auf einen speziellen Aspekt, welcher bei der Nutzung von ZnO:Al in Dünnschichtsolarzellen relevant sein kann, hierbei werden insbesondere die elektrischen Eigenschaften untersucht.

In Abschnitt A.1.1 wird dargestellt, dass sich die thermische Nachbehandlung zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auch auf geätzte ZnO:Al-Schichten übertragen lässt. Bei dem zugrunde liegenden ZnO:Al handelt es sich um industriell großflächig abgeschiedene Filme mittels DC-Magnetronspattern (Serie II in Tab. 3.1).

Für die Untersuchungen in Abschnitt A.1.2 und Abschnitt A.1.3 wurden ZnO:Al-Schichten herangezogen, welche von unseren Kooperationspartnern am Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK 5)-Photovoltaik am Forschungszentrum Jülich (FZJ) hergestellt wurden. Hierbei handelte es sich um ein für die elektrischen und optischen Eigenschaften als auch für die Texturierung durch verdünnte Salzsäure optimiertes ZnO:Al mit bereits hohen Mobilitäten von etwa $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ im Ausgangszustand [52, 56, 57].¹

Abschnitt A.1.2 behandelt den Einfluss unterschiedlicher Deckschichten auf die elektrischen Ergebnisse nach thermischer Behandlung. Auch wenn beste Ergebnisse in der Regel für a-Si:H(P)-Deckschichten festzustellen sind, eignen sich grundsätzlich auch alternative Deckschichten, wie beispielsweise Siliziumnitrid, sowie insbesondere intrinsische Siliziumschichten als schützende Deckschichten für das ZnO:Al während der thermischen Behandlung. Bei Siliziumnitridschichten sind aber die Parameter der thermischen Behandlung, also die Temperatur und Dauer sowie die Schichtdicke der Deckschicht, für beste Ergebnisse weiter zu optimieren. Darüber hinaus verdeutlicht die Untersuchung, dass die oft beobachtbare Variation der Ladungsträgerkonzentration durch die thermische Behandlung nicht unabhängig von der Art der Deckschicht ist, dass aber auch die Art der thermischen Behandlung relevant ist. Im Ergebnis ist an dieser Stelle zunächst festzuhalten, dass die Ladungsträgervariation wahrscheinlich das Ergebnis mehrerer sich überlagernder Effekte ist.

Abschnitt A.1.3 zeigt schließlich die grundsätzliche Anwendbarkeit schneller Heizprozesse bei hohen Temperaturen zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al unter einer Deckschicht und dass hierbei eine thermische Vorbehandlung keinen wesentlichen Einfluss auf den Endzustand hat.

¹Dieses ZnO:Al wurde mittels RF-Plasmaanregung von einem keramischen Target mit einem Gewichtsprozent Al_2O_3 bei einer Substrattemperatur von etwa $300 \text{ }^\circ\text{C}$ abgeschieden.

A.1.1. Nasschemisch texturierte ZnO:Al-Schichten

Da gesputterte ZnO:Al-Frontkontakte in der auf Silizium basierenden Dünnschichtphotovoltaik zum Zweck guter Lichtstreuungseigenschaften oft nasschemisch texturiert angewendet werden, sind in diesem Kapitel Ergebnisse der thermischen Nachbehandlung von geätzten ZnO:Al-Schichten unter einer a-Si:H(P)-Deckschicht gezeigt. Die Deckschicht wurde mittels PECVD mit einer Schichtdicke von etwa 50 nm nach dem mit verdünnter Salzsäure durchgeführten Ätzschritt zur Texturierung der Oberfläche auf des ZnO:Al aufgetragen. In Abb. A.1 sind die elektrischen Eigenschaften der Filme im geätzten Ausgangszustand und nach einer thermischen Behandlung von 6 Stunden bei 500 °C unter der Siliziumdeckschicht gezeigt. Die Auftragung erfolgt auf Wunsch des kooperierenden Industriepartners nicht über die Schichtdicke, sondern über die Zunahme des Ätzabtrags bzw. Zunahme der Ätzdauer. Grundsätzlich führt die thermische Behandlung bei allen untersuchten Proben zu verbesserten elektrischen Eigenschaften, also sowohl zu einer Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration als auch einer Erhöhung der Mobilität der Ladungsträger.² Hierbei zeigen die mit den Nummern 7 und 8 bezeichneten Proben, welche die am Längsten geätzten Schichten dieser Untersuchung darstellen, sowohl vor als auch nach der thermischen Behandlung eine geringere Mobilität der Ladungsträger als die anderen Proben der Serie.

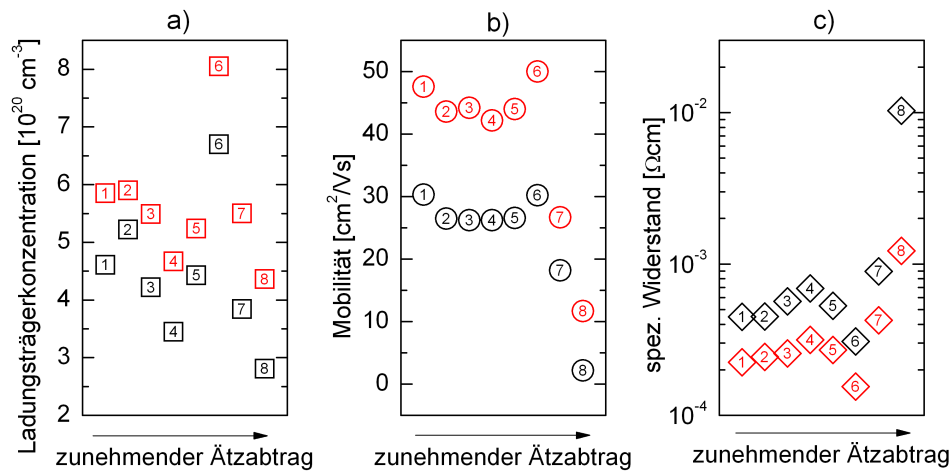


Abbildung A.1.: Elektrische Eigenschaften texturierter ZnO:Al-Filme nach thermischer Behandlung: Gezeigt ist die Ladungsträgerkonzentration in a), Mobilität der Ladungsträger in b) und der spezifische Widerstand in c) über der Zunahme des Ätzabtrags. Die Proben sind mit steigendem Ätzabtrag nummeriert. Der Ausgangszustand ist in schwarz, der Zustand nach thermischer Behandlung unter der Deckschicht in rot dargestellt.

REM- und AFM-Aufnahmen ausgesuchter Proben der Serie vor der Deposition der Deckschicht zeigen den grundsätzlichen strukturellen Unterschied dieser Schichten (Abb. A.2). Durch den Ätzschritt ist an manchen Flächen das ZnO:Al komplett entfernt und das darunter liegende Substrat ist erkennbar, es handelt sich also um eine „löchrige“ Schicht. Dadurch, dass durch die Löcher auch kein Stromtransport möglich ist, erklären sich die elektrischen Eigenschaften dieser Filme.

²Die Schichtdicken der geätzten Schichten wurden mittels Profilometermessungen bestimmt. In der Tendenz kommt es hierbei zu einer Überschätzung der faktischen Schichtdicke aufgrund der Schichtrauigkeit. Die absoluten Werte der Ladungsträgerkonzentration sind somit mit einem größeren Fehler behaftet als bei glatten Schichten.

Texturierte ZnO:Al-Filme zeigen insbesondere gute Lichtstreuungseigenschaften für Silizium-Dünnschichtsolarzellen, wenn sie eine regelmäßige Verteilung von Ätzkratern aufweisen, welche auf der Filmoberfläche einen Durchmesser in der Größenordnung von $1\ \mu\text{m}$ und eine Tiefe von etwa 150 nm aufweisen [55, 56, 202]. Die Oberflächenstruktur der gezeigten Filme entspricht nicht diesem Ideal. Während die Filme 7 und 8 deutlich zu lange geätzt sind („überätzt“), zeigt der Film 2 keine hinreichende Texturierung. Die Struktur der überätzten Filme legt aber den Schluss nahe, dass auch bei Anpassung der Ätzzeit die optimale Oberflächentexturierung schwer zu erzielen ist. Dieser Umstand würde dann auf die Notwendigkeit der weiteren Optimierung der Prozessparameter in Hinsicht auf optimale Ätzbarkeit hinweisen.

Eine gewisse Sonderrolle in der Untersuchung nimmt der mit der Nummer 6 bezeichnete Film ein. Dieser zeigt ein anderes Ätzverhalten als die anderen Proben. Der Ätzschritt führt hier zu einer schwächer ausgeprägten Texturierung der Oberfläche. Es liegt somit der Schluss nahe, dass dieser ZnO:Al-Film entweder bei anderen Depositionsparametern als die restlichen Filme der Serie hergestellt wurde oder dass es sich um ein untypisches Teilstück eines großflächigen Substrats handelt. Letzteres ist insbesondere vor dem Hintergrund denkbar, dass Schichthomogenität bei großflächiger Abscheidung eine große Herausforderung darstellt und das Ätzverhalten sensitiv davon abhängen kann.

Im Ergebnis zeigen die Untersuchungen die Übertragbarkeit der thermischen Nachbehandlung zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften auch bei deutlich oberflächenstrukturierten Proben.

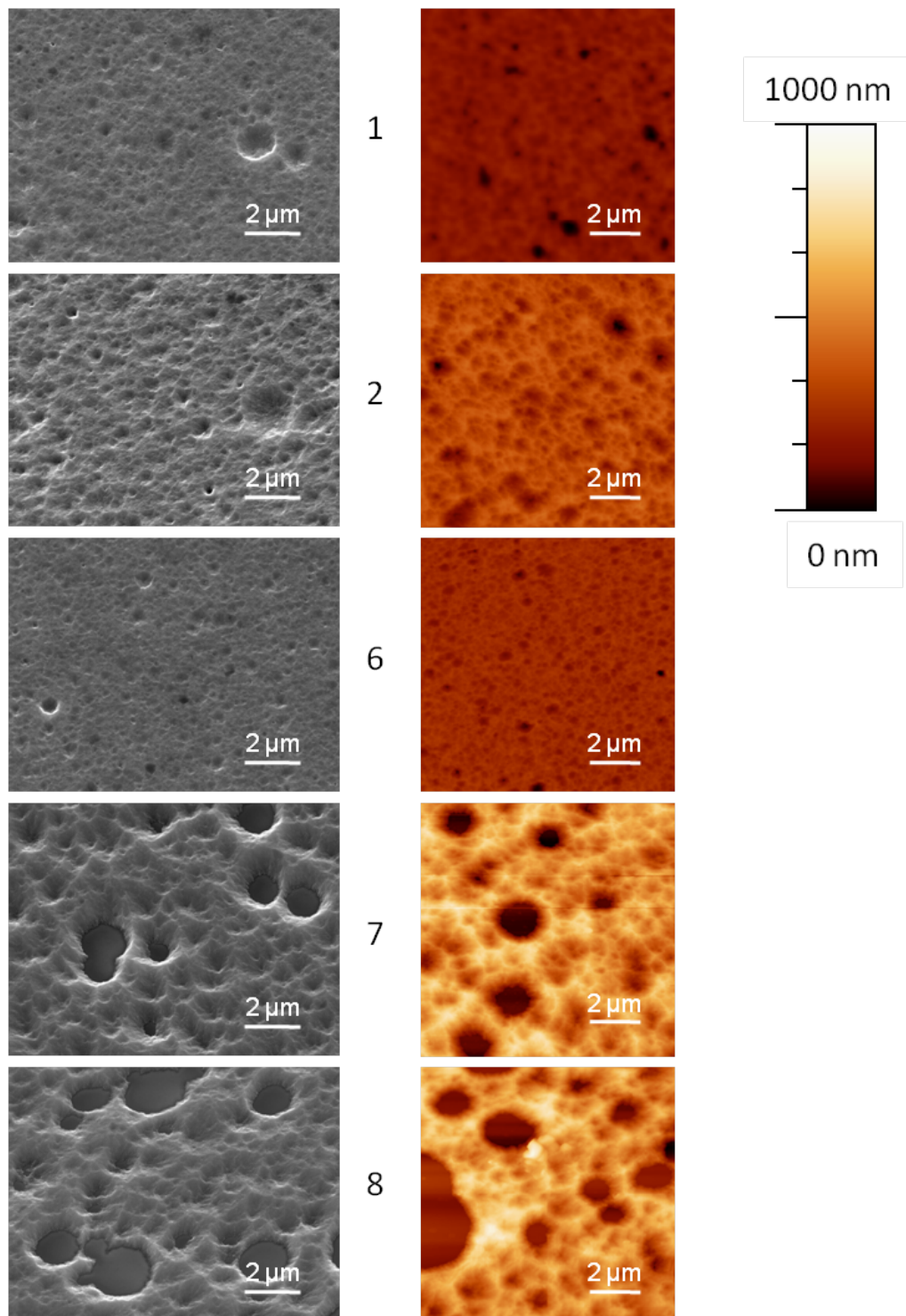


Abbildung A.2.: REM- und AFM-Aufnahmen ausgesuchter ZnO:Al-Filme im geätzten Zustand vor thermischer Behandlung: Links ist jeweils eine REM-Aufnahme und rechts eine AFM-Aufnahme einer spezifischen Probe dargestellt. Die Nummern zwischen den REM- und AFM-Aufnahmen bezeichnen die untersuchte Probe gemäß der Bezeichnung aus Abb. A.1. Die AFM-Aufnahmen sind gleich farbcodiert. Die REM-Aufnahmen wurden unter einem Winkel von 60° gegenüber der Flächennormalen aufgenommen, bei den AFM-Aufnahmen ist eine Aufsicht dargestellt. Mittlere Rauigkeit der ZnO:Al-Filme: 1: 29 nm; 2: 58 nm; 6: 29 nm; 7: 159 nm; 8: 165 nm.

A.1.2. Alternative Deckschichten

Inhalt der in diesem Unterkapitel gezeigten Serie ist die Analyse des Einflusses verschiedener Deckschichten auf dem ZnO:Al in Bezug auf dessen elektrische Eigenschaften nach einer thermischen Behandlung. Der Übersichtlichkeit halber sind die untersuchten Proben mit den jeweiligen Deckschichten in Tab. A.1 aufgelistet. Grundsätzlich kommen als Deckschichten unterschiedliche Silizium- bzw. Siliziumnitrid-Schichten zum Einsatz. Die Deckschichten unterscheiden sich in Bezug auf ihre Herstellung, also beispielsweise, ob bei der Abscheidung wasserstoffhaltige Precursor verwendet wurden, aber auch in ihrer Schichtdicke und Dotierung.

Tabelle A.1.: Übersicht über die unterschiedlichen Deckschichten und Substrate der untersuchten Serie. Die Bezeichnung HWCVD steht für Hot Wire CVD – ein Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung, bei der die Anregung über einen Heißdraht erfolgt.

Substrat	Deckschicht
Borofloat 33/Si ₃ N ₄ (Diffusionsbarriere, knapp 100 nm)	35 nm Si ₃ N ₄ (HWCVD)
Corning Eagle XG	10 nm Si ₃ N ₄ (PECVD)
Corning Eagle XG	50 nm Si ₃ N ₄ (PECVD)
Corning Eagle XG	15 nm a-Si:H(P) (PECVD)
Corning Eagle XG	30 nm a-Si:H(P) (PECVD)
Corning Eagle XG	50 nm a-Si:H(P) (PECVD)
Corning Eagle XG	50 nm a-Si:H (PECVD)
Corning Eagle XG	50 nm a-Si (Elektronenstrahlverdampfung, „ebeam“)

Die Proben wurden unterschiedlichen thermischen Behandlungen im Rohrofen ausgesetzt, wobei sowohl die Plateauzeit als auch die Plateautemperatur variiert wurden. Hierbei wurde bei einer Plateautemperatur von 650 °C die Plateauzeit zwischen null und 24 Stunden variiert, sowie für eine Plateauzeit von 24 Stunden die Plateautemperatur zwischen 500 und 650 °C. Eine Plateauzeit von null Stunden entspricht einem Heizvorgang, bei dem unmittelbar an den Aufheizvorgang die Abkühlung anschließt.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen A.3-A.5 dargestellt. Die Variation der Plateauzeit ist jeweils in den Teilabbildungen a) und b) für die Ladungsträgerkonzentration und die Mobilität der Ladungsträger gezeigt, die Variation der Plateautemperatur entsprechend in c) und d). Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit sind die Daten in getrennten Abbildungen jeweils für einen spezifischen Vergleich dargestellt, die Skalen sind hingegen bei allen drei Abbildungen gleich gewählt. In Abb. A.3 erfolgt ein Vergleich von a-Si:H(P)-Deckschichten verschiedener Dicke, in Abb. A.4 ein Vergleich sich in Schichtdicke und teilweise in Herstellung unterscheidender Si₃N₄-Deckschichten und in Abb. A.5 ein Vergleich unterschiedlicher Deckschichten mit einer Schichtdicke von etwa 50 nm.

Betrachtet man die Variation der Plateauzeit bei 650 °C Plateautemperatur für die a-Si:H(P)-Deckschichten verschiedener Dicke, so erkennt man grundsätzlich eine durch die thermische Behandlung hervorgerufene Erhöhung der Ladungsträgerkonzentration und ins-

besondere der Mobilität der Ladungsträger. Hierbei sind die Unterschiede für die verschiedenen dicken Deckschichten insgesamt gering. Mit steigender Plateauzeit kommt es tendenziell zu einem Absinken der Ladungsträgerkonzentration. Bei Plateautemperaturen bis 600 °C führt die Deckschicht mit der größten Schichtdicke auch zu etwas höheren Ladungsträgerkonzentrationen als die dünneren Deckschichten, wobei dieser Unterschied auch wesentlich schon nach der Deposition der Deckschicht auftritt. Allgemein ist eine geringe Abnahme der Ladungsträgerkonzentration über der Plateautemperatur für Temperaturen über 550 °C feststellbar. In Bezug auf die sich ergebende Mobilität der Ladungsträger beobachtet man den höchsten Wert bei einer Plateautemperatur von 650 °C für die dickste Deckschicht. Insgesamt zeigt sich aber eine relativ schwache Abhängigkeit von der Temperatur und der Dicke der Deckschicht.

Die elektrischen Eigenschaften der unter Deckschichten aus Siliziumnitrid thermisch behandelten ZnO:Al-Schichten zeigen zunächst, dass die mittels HWCVD³ hergestellte Schicht auf dem ZnO:Al, welches zuvor auf einem Borofloat 33-Glassubstrat abgeschieden wurde, bei Temperaturen über 500 °C zumindest für lange Plateauzeiten nur sehr eingeschränkte Funktionalität als schützende Deckschicht besitzt. Auch wenn die elektrischen Eigenschaften unbedeckter ZnO:Al-Schichten in der Regel stärker degradieren, kommt es insbesondere zu deutlich herabgesetzten Mobilitätswerten, welche teilweise unter den Werten des Ausgangszustands liegen. Auch die Ladungsträgerkonzentration dieser Probe nimmt durch die thermische Behandlung stärker ab als bei den anderen mit Siliziumnitrid bedeckten ZnO:Al-Schichten. Bei der mittels PECVD abgeschiedenen Si₃N₄-Deckschicht von 50 nm Dicke zeigt sich ein deutliches Absinken der Mobilität für eine Plateauzeit von 24 Stunden bei 650 °C, was auf eine Rissbildung in der Schicht hindeuten könnte. Bei Verringerung entweder der Plateauzeit oder der Plateautemperatur ist die Funktionalität der schützenden Deckschicht gegeben. Die Probe mit der gleich hergestellten dünneren Si₃N₄-Deckschicht zeigt hingegen auch für eine Plateauzeit von 24 Stunden bei 650 °C hohe Mobilitätswerte. Im Vergleich zu den a-Si:H(P)-Deckschichten ist festzustellen, dass geringere Ladungsträgerkonzentrationen auftreten, welche mit hohen Plateautemperaturen und Plateauzeiten auch stärker abnehmen. Da die höchsten Mobilitätswerte ebenso bei im Rahmen dieser Si₃N₄-Deckschichtserie mittleren Plateautemperaturen und Plateauzeiten auftreten, eignen sich insbesondere diese zur Verbesserung der elektrischen Eigenschaften.

In Abb. A.5 ist der Vergleich für verschiedene Deckschichten mit 50 nm Schichtdicke dargestellt, wobei Ergebnisse für intrinsische amorphe Siliziumschichten, welche mittels PECVD und Elektronenstrahlverdampfung deponiert wurden, gezeigt sind. Zum Vergleich sind ebenso die Werte für die 50 nm dicken Deckschichten aus Abb. A.3 und Abb. A.4 dargestellt. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die intrinsischen amorphen Siliziumschichten zu ähnlichen Werten in der Mobilität führen wie die a-Si:H(P)-Deckschicht. Eine signifikante Differenz ist hingegen in der Ladungsträgerkonzentration festzustellen, die für diese Deckschichten geringer ist als für die a-Si:H(P)-Deckschicht. Ein wesentlicher Unterschied tritt hier aber auch schon nach der Deposition der Deckschicht ohne weitere thermische Behandlung auf. Da die Deposition aber bei nur 190 °C Substrattemperatur durchgeführt wird, ist auch die thermische Behandlung während der Deposition nicht als Ursache anzunehmen, welche somit an dieser Stelle ungeklärt bleibt. Unterschiede in Bezug auf die Ladungsträgerkonzentration und die Mobilität der Ladungsträger im Vergleich zu den Proben, bei denen die intrinsische Siliziumdeckschicht einmal mit PECVD und einmal mit Elektronenstrahlverdampfung aufgetragen wurde, sind generell gering.

³Hot Wire CVD, Heißdrahtverfahren

Als Ergebnis der hier gezeigten Untersuchung verschiedener Deckschichten ist festzustellen, dass intrinsische amorphe Siliziumschichten sich in ähnlicher Weise als schützende Deckschichten für das ZnO:Al während der thermischen Behandlung eignen wie a-Si:H(P)-Schichten. Auch Si_3N_4 -Deckschichten können bei Anpassung der Parameter der thermischen Behandlung sowie ggf. der Schichtdicke der Deckschicht als schützende Deckschicht fungieren und dann zu verbesserten elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al führen.

Grundsätzlich ist ein Einfluss der Deckschichten als auch der Parameter der thermischen Behandlung auf die Ladungsträgerkonzentration festzustellen. Ob Wasserstoff als aus der Deckschicht in das ZnO:Al diffundierender Dotand hier von Relevanz ist, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Zumindest ist kein deutlicher Unterschied zwischen den Proben mit den unterschiedlich hergestellten intrinsischen Siliziumdeckschichten feststellbar, wobei bei der mit Elektronenstrahlverdampfung deponierten Schicht im Gegensatz zur Deposition mittels PECVD nominell kein Wasserstoff in die Siliziumschicht eingebaut ist. Die höhere Ladungsträgerkonzentration der mit der a-Si:H(P)-Schicht von 50 nm Schichtdicke bedeckten ZnO:Al-Probe ist vermutlich auf eine auch schon im Ausgangszustand in der Tendenz feststellbare höhere Ladungsträgerkonzentration zurückzuführen und nicht als Indiz eines weitergehenden, durch die thermische Behandlung hervorgerufenen Dotiermechanismus bei Nutzung von a-Si:H(P)-Deckschichten zu deuten. In Bezug auf die thermische Nachbehandlung unter Si_3N_4 -Schichten ist eine weitere Optimierung der Parameter der thermischen Behandlung sinnvoll, welche insbesondere auch Variationen der Plateauzeit bei Temperaturen um 500–600 °C einbeziehen sollte.

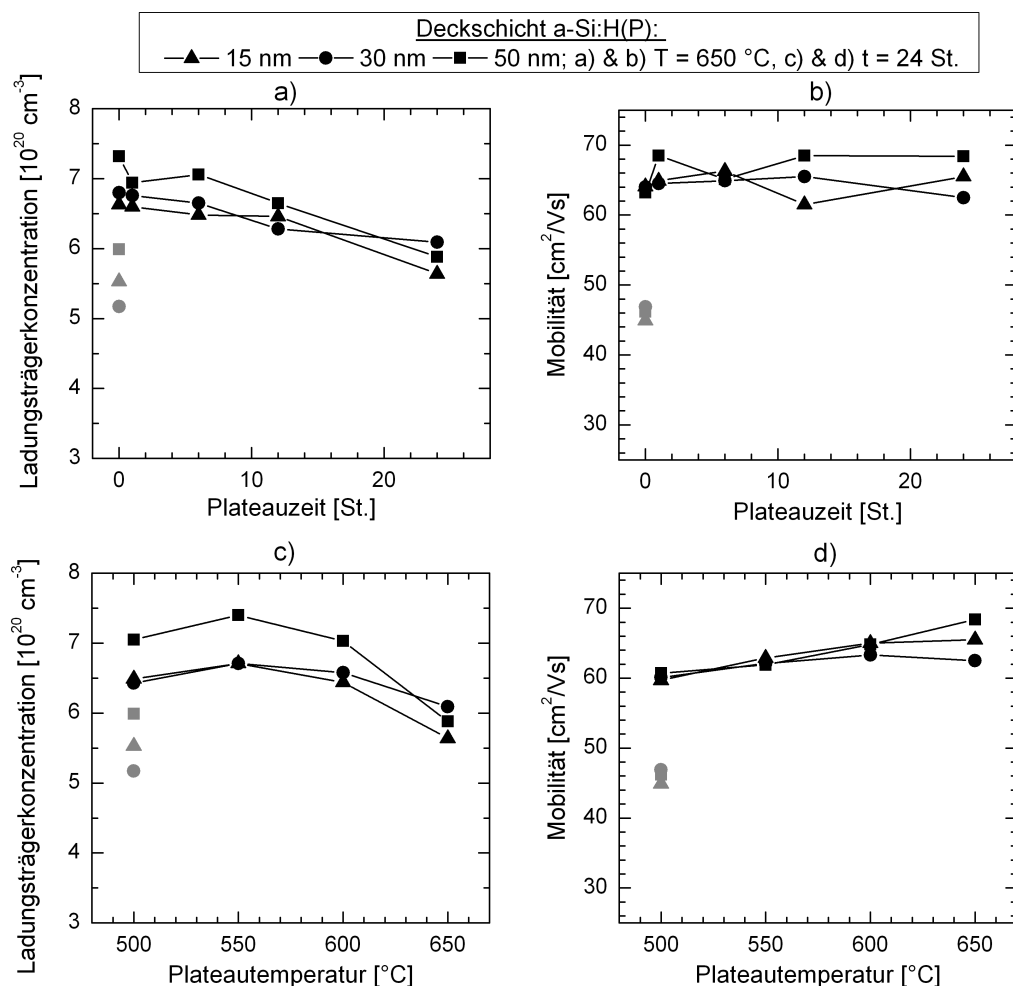


Abbildung A.3.: Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter a-Si:H(P)-Deckschichten unterschiedlicher Dicke: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger für eine Variation der Plateauzeit in a) und b) sowie für eine Variation der Plateautemperatur in c) und d). Bei der Variation der Plateauzeit ist die Plateautemperatur 650 °C, bei Variation der Plateautemperatur ist die Plateauzeit 24 Stunden (St.) Die Werte der Proben im Zustand vor der thermischen Behandlung, aber nach der Deposition der Deckschicht sind in grau dargestellt.

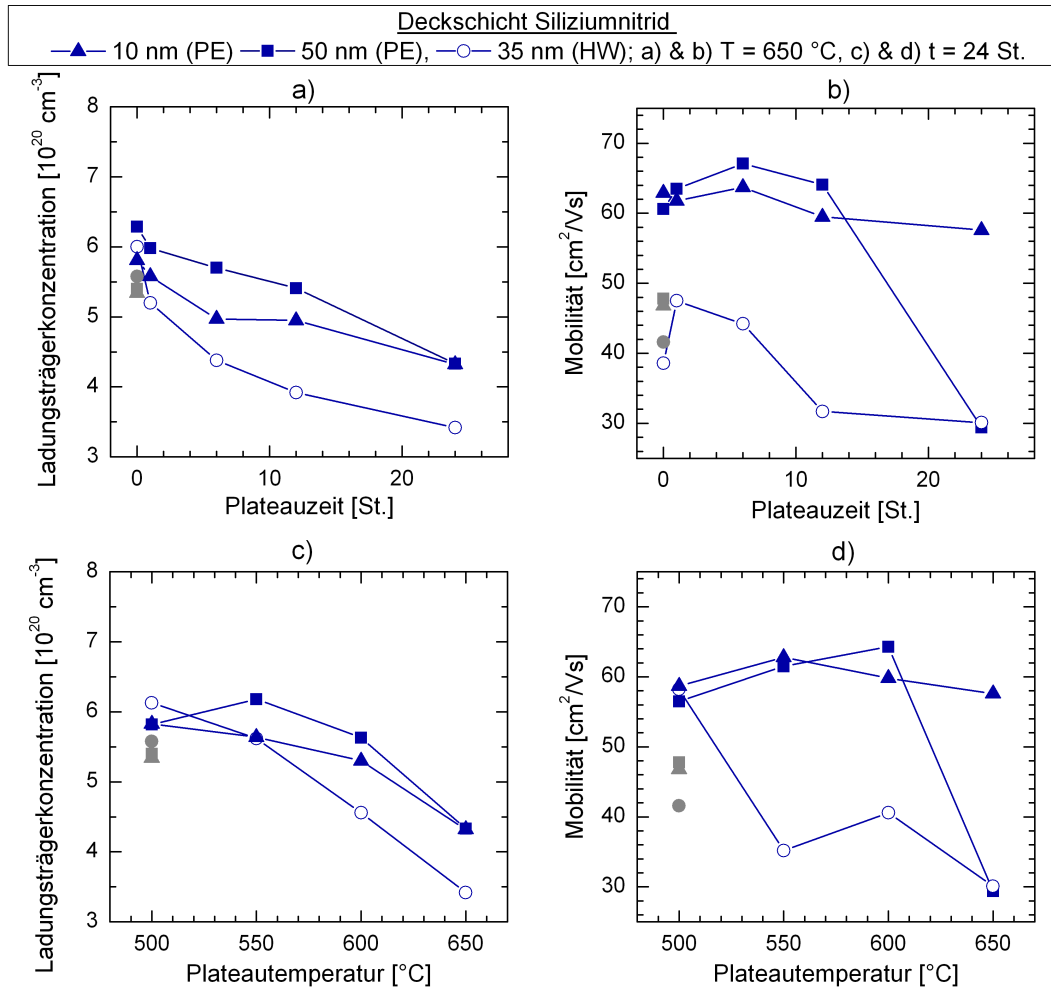


Abbildung A.4.: Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter Siliziumnitrid-Deckschichten unterschiedlicher Dicke: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger für eine Variation der Plateauzeit in a) und b) sowie für eine Variation der Plateautemperatur in c) und d). Bei der Variation der Plateauzeit ist die Plateautemperatur $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, bei Variation der Plateautemperatur ist die Plateauzeit 24 Stunden (St.) Die Werte der Proben im Zustand vor der thermischen Behandlung, aber nach der Deposition der Deckschicht sind in grau dargestellt. Die Deposition der Deckschichten erfolgte mit unterschiedlichen CVD-Verfahren, PE bezeichnet hier die Deckschichten, welche mittels PECVD hergestellt wurden. HW bezeichnet die mit HWCVD abgeschiedene Deckschicht.

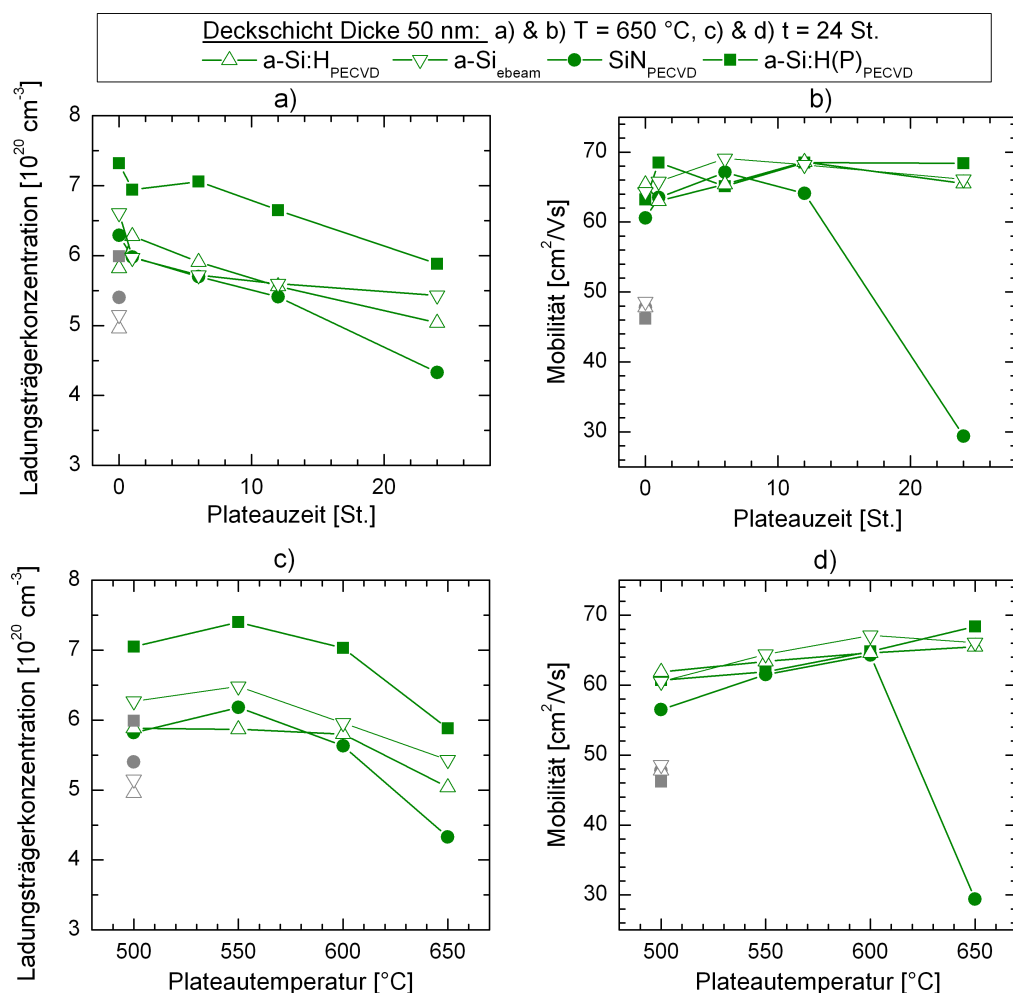


Abbildung A.5.: Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter verschiedenen Deckschichten mit jeweils etwa 50 nm Schichtdicke: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger für eine Variation der Plateauzeit in a) und b) sowie für eine Variation der Plateautemperatur in c) und d). Bei der Variation der Plateauzeit ist die Plateautemperatur 650 °C, bei Variation der Plateautemperatur ist die Plateauzeit 24 Stunden (St.) Die Werte der Proben im Zustand vor der thermischen Behandlung, aber nach der Deposition der Deckschicht sind in grau dargestellt. Der Index „ebeam“ bezeichnet eine mittels Elektronenstrahlverdampfung aufgetragene Siliziumdeckschicht, welche nominell keinen Wasserstoff enthält.

A.1.3. Schnelle Heizprozesse bei hohen Temperaturen

Dieses Unterkapitel zeigt den Einfluss schneller Heizprozesse bei hohen Temperaturen (RTP) auf die elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al, welches von einer a-Si:H(P)-Schicht mit 50 nm Schichtdicke bedeckt ist. Als Substrat kam Borofloat 33/Si₃N₄ zum Einsatz. Das Siliziumnitrid wurde hierbei mittels PECVD mit einer Schichtdicke von knapp 100 nm auf das Glas als Diffusionsbarriere abgeschieden.

Um den spezifischen Einfluss des schnellen Heizprozesses für verschiedene Ausgangszustände des ZnO:Al zu untersuchen, wurde das ZnO:Al vor dem schnellen Heizprozess unterschiedlich vorbehandelt. Die unterschiedlichen Vorbehandlungen und deren Bezeichnung sind in Tab. A.2 dargestellt.

Tabelle A.2.: Vorbehandlungen der verschiedenen untersuchten ZnO:Al-Filme und deren Bezeichnung

Bezeichnung	Vorbehandlung
Deckschicht	Deposition der Deckschicht
Deckschicht, therm. Beh.	Deposition der Deckschicht und Heizprozess im Rohrofen für 24 Stunden bei 650 °C
30 s geätzt, Deckschicht	Nasschemischer Ätzschritt mit verdünnter Salzsäure (0,5 %) für 30 Sekunden und Deposition der Deckschicht
30 s geätzt, Deckschicht, therm. Beh.	Nasschemischer Ätzschritt mit verdünnter Salzsäure (0,5 %) für 30 Sekunden, Deposition der Deckschicht und Heizprozess im Rohrofen für 24 Stunden bei 650 °C
60 s geätzt, Deckschicht, therm. Beh.	Nasschemischer Ätzschritt mit verdünnter Salzsäure (0,5 %) für 60 Sekunden, Deposition der Deckschicht und Heizprozess im Rohrofen für 24 Stunden bei 650 °C

Die Untersuchung zeigt die elektrischen Eigenschaften nach schnellen Heizprozessen bei hohen Temperaturen bei einer Variation der Plateauzeit zwischen 30 und 150 s für eine Plateautemperatur von 950 °C (Abb. A.7). Darüber sind auch die Ergebnisse einer Variation der Plateautemperatur zwischen 900 °C und 1000 °C für eine Plateauzeit von 60 s gezeigt (Abb. A.8). Ein exemplarisches Temperaturprofil für den Heizprozess mit einer Plateauzeit von 150 s bei 950 °C ist in Abb. A.6 gezeigt und verdeutlicht, dass der gesamte Heizprozess 1500 Sekunden in Anspruch nimmt.

Neben dem zentralen Ergebnis der Untersuchung, dass auch schnelle Heizprozesse geeignet sind, die elektrischen Eigenschaften, also sowohl die Ladungsträgerkonzentration als auch die Mobilität der Ladungsträger, zu verbessern, ist eine wesentliche Erkenntnis, dass der Einfluss einer vor dem schnellen Heizprozess durchgeführten thermischen Behandlung im Rohrofen (24 Stunden bei 650 °C) auf die elektrischen Eigenschaften des Endzustands in der Regel gering ist.

Bei 950 °C führt eine Plateauzeit von 60 s tendenziell zu den höchsten messbaren Mobilitäten der Ladungsträger, insgesamt ist die Abhängigkeit von der Plateauzeit aber eher gering. Bei dem stark nasschemisch texturierten ZnO:Al-Film zeigt sich durch den schnellen Heizschritt in der Tendenz eine Verschlechterung der Mobilität gegenüber dem Zustand nach der thermischen Behandlung im Rohrofen. Hiermit verbunden stellt sich die Frage, ob die schützende Eigenschaft der Deckschicht bei sehr stark texturierten Oberflächen und

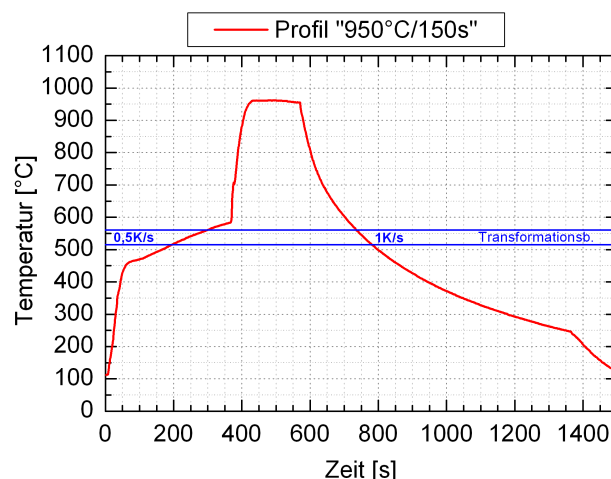


Abbildung A.6.: Darstellung eines RTP-Profiles für eine Plateautemperatur von 950 °C und eine Plateauzeit von 150 s: Im Bereich des Transformationspunkts des Glassubstrats (hier: Borofloat 33) ist der Heizprozess so gestaltet, dass eine geringe zeitliche Temperaturänderung erfolgt.

Heizbehandlungen mit hohen Temperaturen an Funktionalität einbüßt. In Bezug auf die Plateautemperatur eines schnellen Heizschritts mit 60 s Plateauzeit ist festzustellen, dass eine Temperatur von 950 °C in der Regel zu besten Ergebnissen führt. Insbesondere für den stark texturierten ZnO:Al-Film zeigt sich aber in der Mobilität ein Absinken durch den schnellen Heizschritt mit Zunahme der Temperatur.⁴

⁴Die Schichtdicke der nasschemisch texturierten ZnO:Al-Schichten wurde aufgrund vorliegender Ätzerfahrung an gleich hergestellten Filmen und deren Messung mit einem Profilometer abgeschätzt. Dennoch ist an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass somit bzgl. des absoluten Werts der Ladungsträgerkonzentration der geätzten Schichten ein größerer Fehler angenommen werden muss. In der vorliegenden Untersuchung ist aber primär der Vergleich der durch die thermischen Behandlungen hervorgerufenen Änderungen ausgehend von unterschiedlichen Ausgangszuständen bzw. Vorbehandlungen von Relevanz.

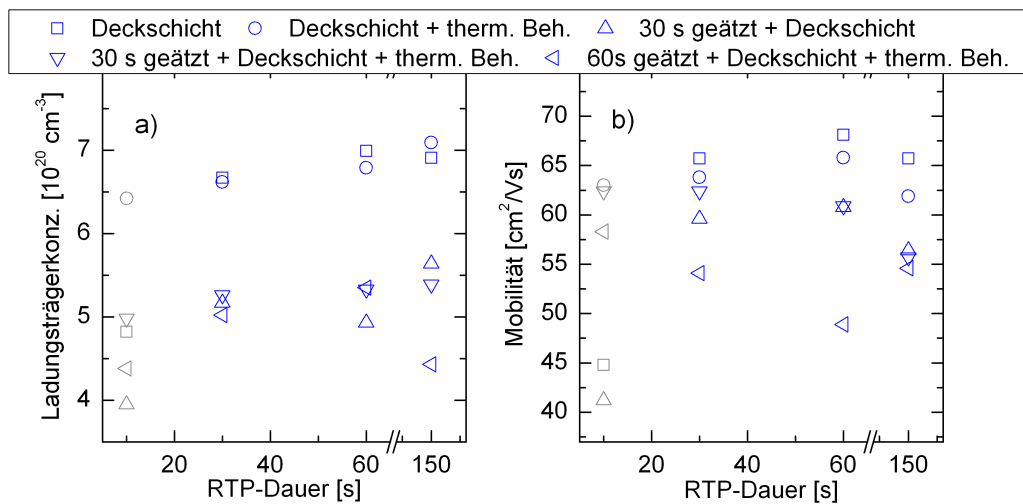


Abbildung A.7.: Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach schnellen Heizschritten verschiedener Dauer bei 950 °C: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration in a) und die Mobilität der Ladungsträger in b) vor (graue Symbole) und nach dem schnellen Heizschritt (blaue Symbole) ausgehend von verschiedenen Ausgangszuständen. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss eines vorangegangenen Heizschritts bei 650 °C für 24 Stunden („therm. Beh.“) sowie der Einfluss eines vorangegangenen Ätzschritts mittels verdünnter Salzsäure zur Oberflächentexturierung des ZnO:Al („geätzt“) untersucht (vgl. Tab. A.2).

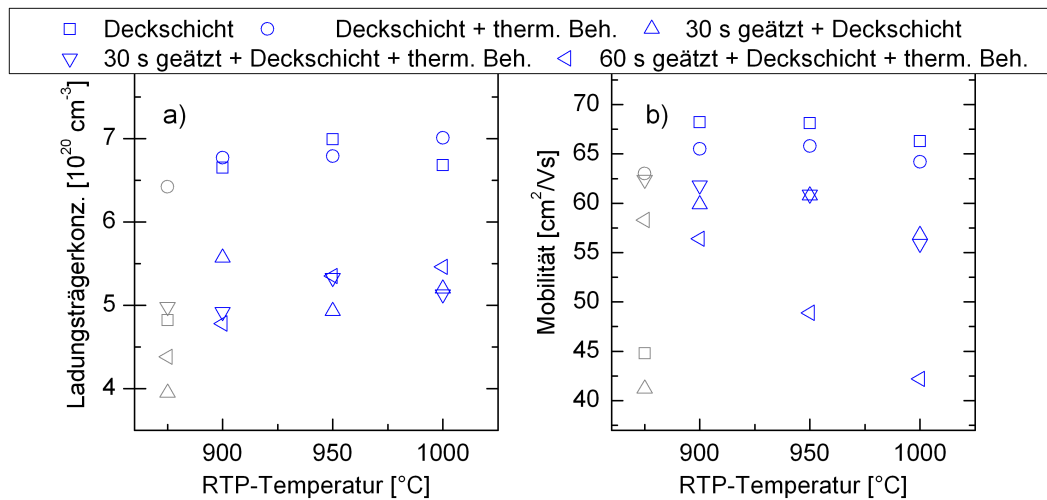


Abbildung A.8.: Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach schnellen Heizschritten verschiedener Temperatur bei einer Plateaudauer von 60 s: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration in a) und die Mobilität der Ladungsträger in b) vor (graue Symbole) und nach (blaue Symbole) dem schnellen Heizschritt ausgehend von verschiedenen Ausgangszuständen. Hierbei wurde insbesondere der Einfluss eines vorangegangenen Heizschritts bei 650 °C für 24 Stunden („therm. Beh.“) sowie der Einfluss eines vorangegangenen Ätzschritts mittels verdünnter Salzsäure zur Oberflächentexturierung des ZnO:Al („geätzt“) untersucht (vgl. Tab. A.2).

A.2. Einfluss der Deckschicht und des trockenchemischen Ätzschritts bei der Bestimmung der elektrischen und optischen Eigenschaften des ZnO:Al

In diesem Abschnitt ist gezeigt, dass der Einfluss der Deckschicht auf die elektrischen Transportmessungen in der Regel vernachlässigt werden kann. Es ist also auch bei Vorliegen der Siliziumdeckschicht eine zuverlässige Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al möglich. Diese Aussage ist nur bei sehr dünnen ZnO:Al-Schichten in der Größenordnung der Schichtdicke der Deckschicht teilweise einzuschränken.

Des Weiteren ist dargestellt, dass die Proben nach dem trockenchemischen Ätzschritt mit dem in Abschnitt 2.1.3 erläuterten optischen Modell gut anpassbar sind. Demnach ist das Vorhandensein optisch relevanter „Reste“ der Deckschicht auf dem ZnO:Al nach dem trockenchemischen Ätzschritt sowie eine Aufräumung der Schichten auszuschließen. Letztere Aussage wird durch AFM- und REM-Aufnahmen unterstützt.

Einfluss der Deckschicht auf elektrische Transportmessungen

In Kapitel 4 erfolgt eine Bestimmung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al unter der Siliziumdeckschicht. Hierbei stellt sich die Frage, inwieweit die Messung des Schichtstapels Si/ZnO:Al/Glas die Werte des ZnO:Al widerspiegelt bzw. welchen Einfluss die Deckschicht auf die elektrischen Transportmessungen hat. Da die elektrischen Transporteigenschaften des ZnO:Al denen des Siliziums selbst im polykristallinen Zustand des Siliziums überlegen sind, ist von einer deutlichen Beeinflussung nicht auszugehen. Das gilt insbesondere für ZnO:Al-Schichten mit einer deutlich größeren Schichtdicke als der Siliziumdeckschicht. Um diese Aussage experimentell zu rechtfertigen, wurden die Proben vor und nach Entfernen der Deckschicht elektrisch vermessen und hierbei die Schichtdicke des ZnO:Al im Ausgangszustand für beide Auswertungen herangezogen.

Die Ergebnisse sind in Abb. A.9 für alle drei Depositionstemperaturserien gezeigt.⁵ Grundsätzlich lässt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse feststellen. Die teilweise auftretenden Differenzen, welche in der Regel etwa 10% der Absolutwerte nicht überschreiten, können auch durch Inhomogenitäten des Zinkoxids selbst hervorgerufen sein, da es sich bei den untersuchten Probenstücken oft um verschiedene Teilstücke des jeweiligen 10 cm·10 cm großen Glas/ZnO-Substrats handelte und leichte Schichtdickeninhomogenitäten über der Fläche der Probe nicht auszuschließen sind. Entsprechende Inhomogenitäten wären dann insbesondere bei kleinen Schichtdicken relevant.

Optische Anpassung nach Entfernen der Deckschicht

Die optischen Spektren sind auch nach dem trockenchemischen Ätzschritt zur Entfernung der Siliziumdeckschicht mit dem in Abschnitt 2.1.3 erläuterten optischen Modell nach [96] unter der Annahme einer glatten Zinkoxid-Schicht ohne Deckschicht gut anpassbar, wobei aber eine mitunter etwas größere mittlere quadratische Abweichung der Anpassung feststellbar ist. Die Messungen und Anpassungen der Proben aus Abb. 4.4 sind hier zum Vergleich nach dem trockenchemischen Ätzschritt in Abb. A.10 gezeigt. Die optische Anpassung liefert Schichtdicken, welche vom Wert der optischen Schichtdickenbestimmung

⁵Die beiden Proben mit den kleinsten Schichtdicken in der 500 °C-Serie ließen sich nach dem Ätzschritt nicht elektrisch vermessen und sind von daher in diesem Vergleich nicht dargestellt.

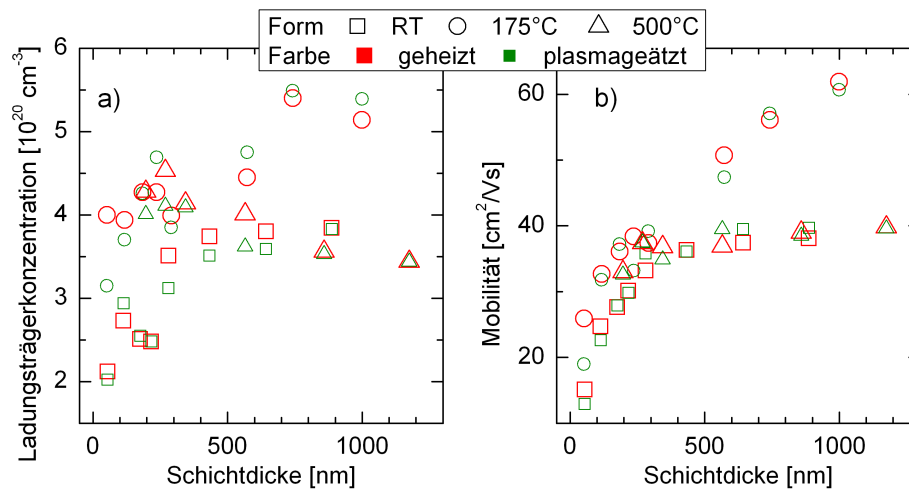


Abbildung A.9.: Vergleich der elektrischen Eigenschaften vor und nach dem trockenchemischen Ätzschriff zur Entfernung der Deckschicht nach der thermischen Behandlung: Gezeigt sind die Ladungsträgerkonzentration in a) und die Mobilität in b) für die drei Depositionstemperaturserien.

des Ausgangszustands in der Regel nicht mehr als 3–4 % abweichen. Im Mittel beträgt der Absolutwert der Differenz zum Ausgangszustand 2 %.

Einfluss des trockenchemischen Ätzschriffs auf die Oberflächenstruktur des ZnO:Al

Auch REM- und AFM-Aufnahmen, die den Ausgangszustand mit dem Zustand nach dem trockenchemischen Ätzschriff vergleichen, zeigen, dass keine wesentliche Restrukturierung der Oberfläche des ZnO:Al oder Aufräumung durch den trockenchemischen Ätzschriff erfolgt. Exemplarische Aufnahmen sind für die Probe mit einer Schichtdicke von etwa 1000 nm, welche bei 175 °C hergestellt wurde, in Abb. A.12 gezeigt.

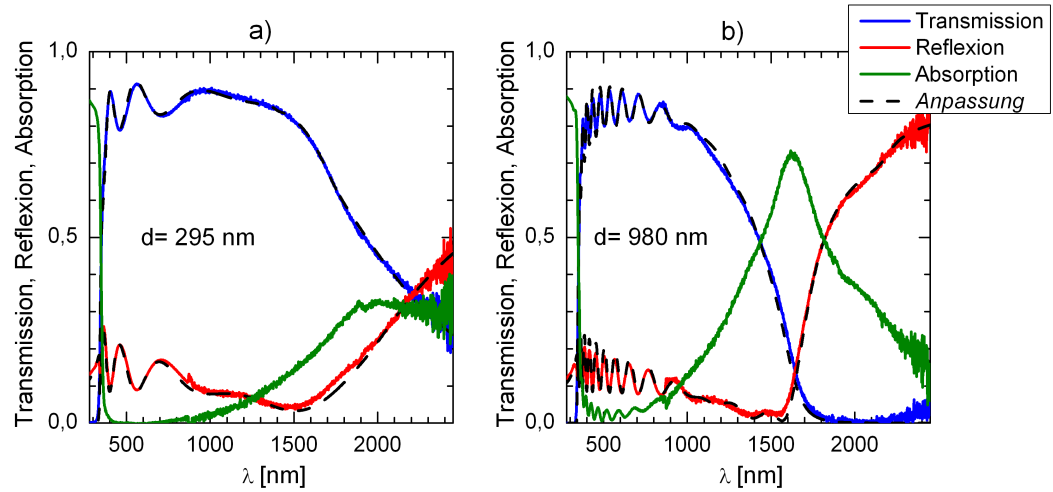


Abbildung A.10.: Exemplarische optische Spektren für zwei Schichtdicken der bei 175°C hergestellten ZnO:Al-Proben nach der thermischen Behandlung und dem trockenchemischen Ätzschrift: Es sind die zur Darstellung in Abb. 4.4 korrespondierenden Proben gezeigt. Dargestellt sind die Transmission und die Reflexion als Messgrößen und die daraus errechnete Absorption sowie die Anpassung im Rahmen des beschriebenen optischen Modells über der Wellenlänge λ . Die aus der Anpassung entnommene Schichtdicke ist angegeben.

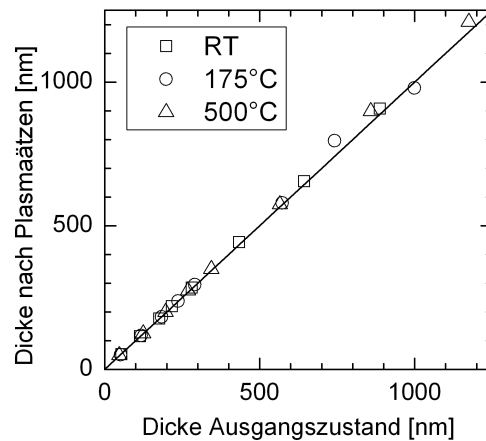


Abbildung A.11.: Vergleich der optisch ermittelten Schichtdicken nach dem trockenchemischen Ätzschrift und im Ausgangszustand.

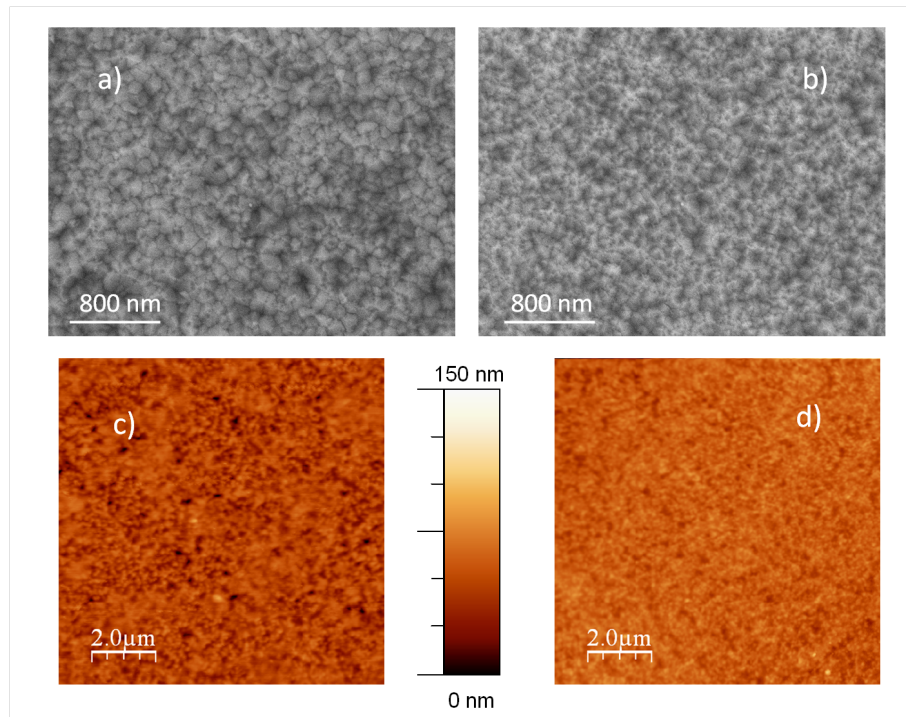


Abbildung A.12.: REM- und AFM-Aufnahmen zum Vergleich der Oberflächen im Ausgangszustand und nach dem trockenchemischen Ätzschrift: Gezeigt für die bei 175 °C hergestellte ZnO:Al-Schicht mit etwa 1000 nm Schichtdicke; REM: a) Ausgangszustand, b) nach Ätzschrift; AFM: c) Ausgangszustand (Mittlere Rauigkeit 10 nm), d): nach Ätzschrift (Mittlere Rauigkeit 7 nm).

Abbildungsverzeichnis

2.1. Kristallstruktur ZnO	6
2.2. Sputterprozess	9
2.3. Magnetronkathode	10
2.4. Bragg-Reflexion	13
2.5. Modell des elektrischen Transports über Korngrenzen nach Seto	20
2.6. Kongrenzenbarriere nach Seto	21
2.7. Hall-Effekt	23
2.8. IMFP von Silizium und Siliziumdioxid	33
2.9. Einfach- und Stapelzellen aus a-Si:H und/oder μ c-Si	36
2.10. Zellkonzept mit polykristallinem Dünnschicht-Silizium	37
3.1. PECVD	43
3.2. RTP-Ofen	44
3.3. Teilmessung des spezifischen Widerstands nach van der Pauw	46
3.4. Teilmessung der Hallspannung nach van der Pauw	47
3.5. Photospektrometer	49
3.6. Goniometer	51
3.7. Energetische Auflösung des Doppelkristallmonochromators an der KMC-1 Beamline	52
3.8. Veranschaulichung der Intensitäten bei verschiedenen Ordnungen des Si(111)- Kristallpaars	53
3.9. Darstellung der HIKE-Anlage	54
3.10. Positionierung der Probe in der HIKE-Hauptkammer	55
4.1. Elektrische Eigenschaften bei verschiedener Temperatur RF-gesputterter ZnO:Al- Filme im Ausgangszustand	59
4.2. Transmissions- und Reflexionsspektren ausgesuchter ZnO:Al-Filme	60
4.3. Transmittierter, reflektierter und absorbiertes Anteil des Photonenflusses des Sonnenspektrums zwischen 280 und 1100 nm für die verschiedenen ZnO:Al/Glas- Schichtstapel	61
4.4. Exemplarische optische Spektren für zwei Schichtdicken der bei 175 °C her- gestellten ZnO:Al-Proben	61
4.5. Vergleich elektrischer und optischer Daten zur Ladungsträgerkonzentration	62
4.6. Röntgenbeugungsanalyse der ZnO:Al-Filme	63
4.7. Verknüpfung der Röntgenbeugungsergebnisse mit der Mobilität der Ladungs- träger beim elektrischen Transport	64
4.8. Verhalten der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzen- tration	65
4.9. Elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Filme nach der thermischen Behand- lung unter einer Siliziumdeckschicht	67

4.10. Relative Zunahme der Mobilität der Ladungsträger durch die thermische Behandlung	68
4.11. Vergleich der Reflexlage und der Halbwertsbreite des (002)-Reflexes	69
4.12. Verhalten der Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Behandlung	70
4.13. Vergleich optischer Eigenschaften vor und nach thermischer Behandlung	72
4.14. Absorption der ZnO:Al-Schichten vor und nach der thermischen Behandlung	72
4.15. Vergleich der wellenlängenabhängigen Transmission, Reflexion und Absorption ausgesuchter ZnO:Al-Filme nach der thermischen Behandlung im Vergleich zum Ausgangszustand	74
4.16. Simulation der optischen Eigenschaften	76
4.17. Vergleich elektrischer und optischer Daten zur Ladungsträgerkonzentration	78
4.18. Optische und strukturelle Charakterisierung der ZnO:Al-Filme im Ausgangszustand	82
4.19. Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger über der Plateautemperatur bei einer Plateauzeit von 6 Stunden	83
4.20. Ladungsträgerkonzentration und Mobilität der Ladungsträger in Abhängigkeit von der Plateauzeit bei einer Plateautemperatur von 500 °C	84
4.21. Thermische Degradation der ZnO:Al-Schichten in Abhängigkeit der Plateauzeit für verschiedene Plateautemperaturen	85
4.22. Ladungsträgerkonzentration nach dem 2. Heizschritt in Abhängigkeit von der Ladungsträgerkonzentration nach der thermischen Degradation („1. Heizschritt“)	88
4.23. Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach thermischer Degradation sowie nachfolgender thermischer Behandlung	89
4.24. Mobilität der Ladungsträger über der Ladungsträgerkonzentration nach thermischer Degradation sowie nachfolgendem 2. Heizschritt	90
4.25. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie nach der thermischen Degradation sowie nach dem 2. Heizschritt	92
4.26. Wellenlängenabhängige Transmission und Absorption ausgesuchter thermisch degradierter Proben	93
4.27. Wellenlängenabhängige Transmission und Absorption ausgesuchter Proben nach dem 2. Heizschritt	94
4.28. Vergleich der elektrischen und optischen Eigenschaften einer speziellen Probe mit dem Ausgangszustand	95
4.29. Vergleich der optischen Eigenschaften einer Probe nach thermischer Degradation und einer Probe nach dem 2. Heizschritt bei etwa gleicher Ladungsträgerkonzentration	95
4.30. Vergleich der Absorption vor und nach dem 2. Heizschritt über dem spezifischen Widerstand	96
4.31. Darstellung der optischen Eigenschaften in verschiedenen spektralen Intervallen vor und nach dem 2. Heizschritt	96
5.1. Untersuchter Schichtstapel zur Si/ZnO-Grenzflächenanalyse in der HAXPES	103
5.2. Si 1s-Photoelektronenspektren des „ex situ“-Experiments	105
5.3. Si 1s Photoemission des „in situ“-Experiments	107
5.4. Zwei-Schicht-Modell für die Waferreferenz	108
5.5. Quantifizierung der Oxidation des Referenzwafers	109

5.6. Relative Quantifizierung der Oxidation	110
5.7. Vergleich des Hoch-Bindungsenergiebeitrags in den Si 1s-Photoelektronenspektren bei 6030 eV	112
5.8. Drei-Schicht-Modell für den Schichtstapel	114
5.9. Abschätzung des Einflusses einer endlichen Schichtdicke des Siliziums für die SiO _x -Quantifizierung am Schichtstapel	115
5.10. O 1s-Photoelektronenspektrum für das in situ-Heizexperiment bei 6030 eV Anregungsenergie	116
5.11. Kombinierte Si 2s/Zn 3s-Spektren des in ex situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien	118
5.12. Kombinierte Si 2s/Zn 3s-Spektren des in situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien	119
5.13. Differenzspektren des ex situ-Heizexperiments für verschiedene Anregungsenergien, dargestellt an den Stellen des SiO _x und des Zink-Beitrags im Spektrum	120
5.14. Quantifizierung der Zunahme des Zn-Signals durch die thermische Behandlung	121
5.15. Al 1s-Photoelektronenspektren des ex situ-Heizexperiments	123
5.16. Normierte Si 1s-Photoelektronenspektren von der ZnO:Al-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt	128
5.17. Normiertes Si 1s-Photoelektronenspektrum von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt bei der geringsten Anregungsenergie . . .	129
5.18. Kombinierte Si2s/Zn 3s-Photoelektronenspektren von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt	130
5.19. Analyse der den Zn 3s-Beitrag dämpfenden Deckschicht	131
5.20. O 1s-Photoelektronenspektren von der ZnO-Oberfläche nach dem trockenchemischen Ätzschritt und einer ZnO-Referenz	132
5.21. Normierte F 1s-Photoelektronenspektren an der ZnO-Oberfläche nach trockenchemischer Ätzung	133
5.22. Si L _{2,3} -Röntgenemissionsergebnisse aus [201]	135
5.23. O K-Röntgenemissionsergebnisse aus [201]	136
A.1. Elektrische Eigenschaften texturierter ZnO:Al-Filme nach thermischer Behandlung	II
A.2. REM- und AFM-Aufnahmen ausgesuchter ZnO:Al-Filme im geätzten Zustand vor thermischer Behandlung	IV
A.3. Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter a-Si:H(P)-Deckschichten unterschiedlicher Dicke	VIII
A.4. Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter Siliziumnitrid-Deckschichten unterschiedlicher Dicke	IX
A.5. Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach thermischer Behandlung unter verschiedenen Deckschichten mit jeweils etwa 50 nm Schichtdicke	X
A.6. Darstellung eines RTP-Profiles für eine Plateautemperatur von 950 °C und eine Plateauzeit von 150 s	XII
A.7. Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach schnellen Heizschritten verschiedener Dauer bei einer Plateautemperatur von 950 °C . . .	XIII
A.8. Darstellung der elektrischen Eigenschaften des ZnO:Al nach schnellen Heizschritten verschiedener Temperatur bei einer Plateaudauer von 60 s	XIII

A.9. Vergleich der elektrischen Eigenschaften vor und nach dem trockenchemischen Ätzschritt	XV
A.10.Exemplarische optische Spektren für zwei Schichtdicken der bei 175 °C hergestellten ZnO:Al-Proben nach dem trockenchemischen Ätzschritt	XVI
A.11.Vergleich der optisch ermittelten Schichtdicken nach dem trockenchemischen Ätzschritt und im Ausgangszustand	XVI
A.12.REM- und AFM-Aufnahmen zum Vergleich der Oberflächen im Ausgangszustand und nach dem trockenchemischen Ätzschritt	XVII

Tabellenverzeichnis

2.1. Empirischer Fit von Ellmer an ZnO	19
3.1. Schwerpunktmäßig untersuchte Zinkoxid-Serien	41
3.2. Parameter der Deposition einer Standard-Deckschicht a-Si:H(P)	42
3.3. Bezeichnungen der Teilmessungen zur Bestimmung des spezifischen Widerstands	47
3.4. Bezeichnungen der Teilmessungen zur Bestimmung des Hall-Koeffizienten	48
4.1. Elektrische Eigenschaften der ZnO:Al-Schichten nach den einzelnen Heizschritten	86
5.1. Referenzwerte für chemische Verschiebungen in der Photoelektronenspektroskopie von Silizium bei SiO _x Verbindungen	113
5.2. Referenzwerte für die Bindungsenergie von O 1s-Photoelektronen verschiedener chemischer Verbindungen	117
A.1. Übersicht über die unterschiedlichen Deckschichten und Substrate der untersuchten Serie	V
A.2. Vorbehandlungen der verschiedenen untersuchten ZnO:Al-Filme und deren Bezeichnung	XI

Literaturverzeichnis

- [1] M. Raugei, P. Frankl. Life cycle impacts and costs of photovoltaic systems: Current state of the art and future outlooks. *Energy*, 34:392, 2009.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 38). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 19:565, 2011.
- [3] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa, W. Warta. Solar cell efficiency tables (version 28). *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 14:455, 2006.
- [4] Tobias Sontheimer. *Design of electron beam evaporated Si thin films for solid phase crystallized solar cells on glass*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2011.
- [5] F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkes, D. Hrunski, B. Rech. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. *J. Appl. Phys.*, 107(1):013708, 2010.
- [6] K.Y. Lee, C. Becker, M. Muske, F. Ruske, S. Gall, B. Rech. Temperature stability of ZnO:Al properties for poly-Si thin film devices. *Appl. Phys. Lett.*, 91:241911, 2007.
- [7] K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. *Transparent Conductive Zinc Oxide*. Springer-Verlag, 2008.
- [8] K. Kopitzki, P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner Verlag, 2004.
- [9] E. Kisi, M. Elcombe. *u* Parameters for the Wurtzite Structure of ZnS and ZnO using Powder Neutron Diffraction. *Acta Cryst.*, C45:1867–1870, 1989.
- [10] T. Makino, Y. Segawa, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki. Electron transport in ZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 87:022101, 2005.
- [11] D. Look. Electrical and optical properties of p-type ZnO. *Semicond. Sci. Technol.*, 20:55, 2005.
- [12] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. DeHart, M. Young, T. J. Coutts. Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21:1342, 2003.
- [13] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. DeHart, C. L. Perkins, D. Young, T. J. Coutts. p-Type ZnO Thin Films Formed by CVD Reaction of Diethylzinc and NO Gas. *Electrochem. Solid State*, 6:c56, 2003.
- [14] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, C. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 61:15019, 2000.

- [15] S. B. Zhang, S.-H. Wei, A. Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Phys. Rev. B*, 63:075205, 2001.
- [16] C. Van de Walle. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. *Phys. Rev. Lett.*, 85:1012, 2000.
- [17] C. Kilic, A. Zunger. n-type doping of oxides by hydrogen. *Appl. Phys. Lett.*, 81:73, 2002.
- [18] S. Lany, A. Zunger. Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors. *Phys. Rev. B*, 72:035215, 2005.
- [19] S. Lany, A. Zunger. Dopability, Intrinsic Conductivity, and Nonstoichiometry of Transparent Conducting Oxides. *Phys. Rev. Lett.*, 98:045501, 2007.
- [20] L. G. Wang, A. Zunger. Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-type ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 90:256401, 2003.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [22] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [23] G. Kotliar, S. Y. Savrasov, K. Haule, V. S. Oudovenko, O. Parcollet, C. A. Marianetti. Electronic structure calculations with dynamical mean-field theory. *Rev. Mod. Phys.*, 78:865, 2006.
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer-Verlag, 2003.
- [25] A. Janotti, C. G. van de Walle. Native point defects in ZnO. *Phys. Rev. B*, 76:165202, 2007.
- [26] A. Janotti, C. G. van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Rep. Prog. Phys.*, 72:126501, 2009.
- [27] P. Agoston, K. Albe, R. Nieminen, M. Puska. Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO. *Phys. Rev. Lett.*, 103:245501, 2009.
- [28] S. Lany, A. Zunger. Comment on 'Intrinsic n-Type Behavior in Transparent Conducting Oxides: A Comparative Hybrid-Functional Study of In₂O₃, SnO₂, and ZnO'. *Phys. Rev. Lett.*, 106:069601, 2011.
- [29] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H. W. Schock. Texture etched ZnO:Al coated glass substrates for silicon based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 351:247, 1999.
- [30] C. A. Kaufmann, T. Unold, D. Abou-Ras, J. Bundesmann, A. Neisser, R. Klenk, R. Scheer, K. Sakurai, H.-W. Schock. Investigation of coevaporated Cu(In,Ga)Se₂ thin films in highly efficient solar cell devices. *Thin Solid Films*, 515:6217, 2007.

- [31] E. Fortunato, L. Raniero, L. Silva, A. Gonçalves, A. Pimentel, P. Barquinha, H. Águas, L. Pereira, G. Gonçalves, I. Ferreira, E. Elangovan, R. Martins. Highly stable transparent and conducting gallium-doped zinc oxide thin films for photovoltaic applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92:1605, 2008.
- [32] S. Faÿ, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, A. Shah. Low pressure chemical vapour deposition of ZnO layers for thin-film silicon solar cells: temperature induced morphological changes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 86:385, 2005.
- [33] S. Faÿ, L. Feitknecht, R. Schlüchter, U. Kroll, E. Vallat-Sauvain, A. Shah. Rough ZnO layers by LP-CVD process and their effect in improving performance of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 90:2960, 2006.
- [34] K. Ellmer. Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: current status and physical limit. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34:3097, 2001.
- [35] R. E. Hummel, K. H. Guenther. *Handbook of Optical Properties Volume I - Thin Films for Optical Coatings*. CRC Press, 1995.
- [36] J. E. Mahan. *Physical Vapor Deposition of Thin Films*. John Wiley & Sons, 2000.
- [37] M. Konuma. *Film Deposition by Plasma Techniques*. Springer-Verlag, 1992.
- [38] Jürgen Hüpkens. *Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2005.
- [39] G. Bräuer. Magnetronzerstäubung - Meilensteine aus 20 Jahren. *Vakuum in Forschung und Praxis*, 20:30, 2008.
- [40] S. Berg, T. Nyberg. Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes. *Thin Solid Films*, 476:215, 2005.
- [41] Andreas Pflug. *Simulation des reaktiven Magnetronsputters*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2006.
- [42] A. Pflug, B. Szyszka, J. Niemann. Simulation of reactive sputtering kinetics in real in-line processing chambers. *Thin Solid Films*, 442:21, 2003.
- [43] Florian Ruske. *Magnetronspattern von hochleitfähigen ZnO:Al-Schichten für die Photovoltaik*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2008.
- [44] Daniel Severin. *Strukturbildung und Prozessstabilisierung beim reaktiven Sputtern*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2006.
- [45] Bernd Szyszka. *Reaktives Magnetronspattern von transparenten und leitfähigen Oxidschichten*. PhD thesis, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1999.
- [46] J. Thornton. The microstructure of sputter-deposited coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:3059, 1986.
- [47] D. L. Smith. *Thin-Film Deposition*. McGraw-Hill, 1995.

- [48] Michael Berginski. *Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2007.
- [49] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, J. Huang. Thickness dependance of structural, optical, and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates. *Appl. Surf. Sc.*, 183:137, 2001.
- [50] E. Fortunato, A. Goncalves, V. Assuncao, A. Marques, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins. Growth of ZnO:Ga thin films at room temperature on polymeric substrates: thickness dependance. *Thin Solid Films*, 442:121, 2003.
- [51] Jorj I. Owen. *Growth, Etching, and Stability of Sputtered ZnO:Al for Thin-Film Silicon Solar Cells*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2011.
- [52] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, W. Appenzeller. Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 427:157–165, 2003.
- [53] B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Müller, F. Finger, H. Stiebig, H. Wagner. New Material and deposition techniques for highly efficient silicon thin film solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 74:439, 2002.
- [54] O. Kluth, G. Schöpe, B. Rech, R. Menner, M. Oertel, K. Orgassa, H. W. Schock. Comparative material study on RF and DC magnetron sputtered ZnO:Al films. *Thin Solid Films*, 502:311, 2006.
- [55] O. Kluth, G. Schöpe, J. Hüpkas, C. Agashe, J. Müller, B. Rech. Modified Thornton model for magnetron sputtered zinc oxide: film structure and etching behavior. *Thin Solid Films*, 442:80, 2003.
- [56] M. Berginski, J. Hüpkas, M. Schulte, G. Schöpe, H. Stiebig, B. Rech, M. Wuttig. The effect of front ZnO:Al surface texture and optical transparency on efficient light trapping in silicon thin-film solar cells. *J. Appl. Phys.*, 101:074903, 2007.
- [57] M. Berginski, J. Hüpkas, W. Reetz, B. Rech, M. Wuttig. Recent development on surface-textured ZnO:Al films prepared by sputtering for thin-film solar cell application. *Thin Solid Films*, 516:5836, 2008.
- [58] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkas, U. Zastrow, B. Rech, M. Wuttig. Efforts to improve carrier mobility in radio frequency sputtered aluminum doped zinc oxide films. *J. Appl. Phys.*, 95:1911, 2004.
- [59] K. Ellmer, R. Mientus. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides. *Thin Solid Films*, 516:4620, 2008.
- [60] W. Bollmann. The Basic Concept of the O-Lattice Theory. *Surf. Sci.*, 31:1, 1972.
- [61] W. Bollmann. *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*. Springer-Verlag, 1970.
- [62] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, C. Genzel. *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg+Teubner, 2009.

- [63] H. Ibach, H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer-Verlag, 2002.
- [64] P. Drude. Zur Elektronentheorie der Metalle. *Annalen der Physik*, 306:566, 1900.
- [65] C. Weißmantel, C. Hamann. *Grundlagen der Festkörperphysik*. Johann Ambrosius Barth Verlag, 1995.
- [66] R. Enderlein, A. Schenk. *Grundlagen der Halbleiterphysik*. Akademie Verlag, 1992.
- [67] K. Seeger. *Semiconductor Physics*. Springer-Verlag, 2004.
- [68] P. Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of Semiconductors*. Springer-Verlag, 2001.
- [69] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2*. Springer-Verlag, 2004.
- [70] E. Conwell, V. F. Weisskopf. Theory of Impurity Scattering in Semiconductors. *Phys. Rev.*, 77:388, 1950.
- [71] H. Brooks. Theory of the Electrical Properties of Germanium and Silicon. *Adv. Electron. Electron Phys.*, 7:85, 1955.
- [72] R. B. Dingle. XCIV. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors. *Phil. Mag.*, 7:831, 1955.
- [73] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska, E. Leja. Scattering Of Charge Carriers In Transparent And Conducting Thin Oxide Films With A Non-Parabolic Conduction Band. *Thin Solid Films*, 174:217, 1989.
- [74] G. Masetti, M. Severi, S. Solmi. Modeling of carrier mobility against carrier concentration in arsenic-, phosphorus-, and boron-doped silicon. *IEEE Trans. Electron Devices*, ED 30:764, 1983.
- [75] J. Y. W. Seto. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 46:5247, 1975.
- [76] G. Baccarani, B. Riccò, G. Spadini. Transport properties of polycrystalline silicon films. *J. Appl. Phys.*, 49:5565, 1978.
- [77] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, J. A. Chapman, M. J. Powell. The mechanism of photoconductivity in polycrystalline cadmium sulphide layers. *J. Appl. Phys.*, 53:1602, 1982.
- [78] J. W. Orton, M. Powell. The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. *Rep. Prog. Phys.*, 43:1263, 1980.
- [79] C. Persson, A. Zunger. Anomalous Grain Boundary Physics in Polycrystalline CuInSe₂. *Phys. Rev. Lett.*, 91:266401, 2003.
- [80] C. Persson, A. Zunger. Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier. *Appl. Phys. Lett.*, 87:211904, 2005.
- [81] Claas Persson. Pers. Mitteilung, August 2011. Auf Anfrage zum entsprechenden Kenntnisstand.

- [82] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons, 1981.
- [83] Mark Wimmer. *Elektrische Transportuntersuchungen an einzelnen $\Sigma 3$ -Korngrenzen in CuGaSe_2 -Bikristallen*. Master's thesis, Freie Universität Berlin, 2006.
- [84] O. Stenzel. *Das Dünnschichtspektrum*. Akademie Verlag, 1996.
- [85] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2*. Springer-Verlag, 2002.
- [86] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3*. Springer-Verlag, 2004.
- [87] Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist. Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films. *J. Appl. Phys.*, 64:5117, 1988.
- [88] E. Burstein. Anomalous Optical Absorption Limit in InSb. *Phys. Rev.*, 93:632, 1954.
- [89] T. S. Moss. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proc. Phys. Soc.*, B67:775, 1954.
- [90] B. E. Sernelius, K.-F. Berggren, Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Phys. Rev. B*, 37:10244, 1988.
- [91] Z. Qiao, C. Agashe, D. Mergel. Dielectric Modeling of transmittance spectra of thin ZnO:Al films. *Thin Solid Films*, 496:520, 2006.
- [92] J. Leng, J. Opsal, H. Chu, M. Senko, D. E. Aspnes. Analytic representations of the dielectric functions of materials for device and structural modeling. *Thin Solid Films*, 313-314:132, 1998.
- [93] G. E. Jellison Jr., F.A. Modine. Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region. *Appl. Phys. Lett.*, 69:371, 1996.
- [94] G. E. Jellison Jr., F. A. Modine. Erratum 'Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region'. *Appl. Phys. Lett.*, 69:2137, 1996.
- [95] H. Fujiwara, M. Kondo. Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In_2O_3 :Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption. *Phys. Rev. B*, 71:075109, 2005.
- [96] A. Pflug, V. Sittinger, F. Ruske, B. Szyszka, G. Dittmar. Optical characterization of aluminum-doped zinc oxide films by advanced dispersion theories. *Thin Solid Films*, 455:201–206, 2004.
- [97] Dieter Greiner. *Ursache der Leitfähigkeitsabnahme nach künstlicher Alterung in feuchter Wärme bei hochdotierten Zinkoxid-Schichten für die Dünnschichtfotovoltaik*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2010.
- [98] D. Mergel, Z. Qiao. Dielectric modelling of optical spectra of thin In_2O_3 :Sn films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 35:794, 2002.
- [99] I. Hamberg, C. G. Granqvist. Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows. *J. Appl. Phys.*, 60:R123, 1986.
- [100] B. E. Sernelius. Dynamical conductivity in the infrared from impurity scattering in a polar semiconductor. *Phys. Rev. B*, 36:1080, 1987.

- [101] B. E. Sernelius, M. Morling. Theoretical optical properties of polar semiconductors used as optical coatings for energy-efficient windows. *Thin Solid Films*, 177:69, 1989.
- [102] B. Harbecke. Coherent and Incoherent Reflection and Transmisison of Multilayer Structures. *Appl. Phys. B.*, 39:165, 1986.
- [103] M. Gorgoi, S. Svensson, F. Schäfers, G. Öhrwall, M. Mertin, P. Bressler, O. Karis, H. Siegbahn, A. Sandell, H. Rensmo, W. Doherty, C. Jung, W. Braun, W. Eberhardt. The high kinetic energy photoelectron spectroscopy facility at BESSY progress and first results. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 601(1-2):48–53, 2009.
- [104] S. Hüfner, S. Schmidt, F. Reinert. Photoelectron spectroscopy - An overview. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 547:8, 2005.
- [105] W. Drube. Photoelectron spectroscopy with hard X-rays. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 547:87, 2005.
- [106] J. Falta, T. Möller. *Forschung mit Sychrotronstrahlung*. Vieweg + Teubner, 2010.
- [107] S. Hüfner. *Photoelectron Spectroscopy*. Springer-Verlag, 2003.
- [108] T. Fujikawa. 'Reprint of' New Developments in Theory of X-ray Photoemission from Solids. *J. Electron Spec. and Rel. Phen.*, 178-179:33, 2010.
- [109] P. Feibelman, D. E. Eastman. Photoemission spectroscopy - Correspondence between quantum theory and experimental phenomenology. *Phys. Rev. B*, 10:4932, 1974.
- [110] L. Hedin, J. Michiels, J. Inglesfield. Transition from the adiabatic to the sudden limit in core-electron photoemission. *Phys. Rev. B*, 58:15565, 1998.
- [111] C. N. Berglund, W. E. Spicer. Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory. *Phys. Rev.*, 136:1030, 1964.
- [112] C. N. Berglund, W. E. Spicer. Photoemission Studies of Copper and Silver: Experiment. *Phys. Rev.*, 136:1044, 1964.
- [113] H. Ibach. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Springer-Verlag, 1977.
- [114] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surf. Interface Anal.*, 21:165, 1993.
- [115] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surf. Interface Anal.*, 11:577, 1988.
- [116] S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn. Calculations of Electron Inelastic Mean Free Paths. *Surf. Interface Anal.*, 17:911, 1991.
- [117] D. Briggs, J. T. Grant. *Surface Analysis by Auger and and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. IM Publications and SurfaceSpectra Limited, 2003.
- [118] D. Briggs, M. P. Seah. *Practical Surface Analysis, Volume 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 1994.
- [119] National Institute of Standards and Technology (Measurement Services Division). *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database*, <http://srdata.nist.gov/xps/>.

- [120] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [121] D. A. Shirley. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. *Phys. Rev. B*, 5:4709, 1972.
- [122] S. Tougaard. Quantitative Analysis of the Inelastic Background in Surface Electron Spectroscopy. *Surf. Interface Anal.*, 11:453, 1988.
- [123] S. Tougaard. Practical Algorithm for Background Substraction. *Surf. Sci.*, 216:343, 1989.
- [124] A. Meisel, G. Leonhardt, R. Szargan. *Röntgenspektren und chemische Bindung*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, 1977.
- [125] B. Rech, T. Roschek, T. Repmann, J. Müller, R. Schmitz, W. Appenzeller. Microcrystalline silicon for large area thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 427:157, 2003.
- [126] Tobias Repmann. *Stapelzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium*. PhD thesis, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2003.
- [127] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert, M. Green. 10 % efficient CSG minimodules. *Proceedings of 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Mailand, Italien:1783, 2007.
- [128] C. Becker, F. Ruske, T. Sontheimer, B. Gorka, U. Bloeck, S. Gall, B. Rech. Microstructure and photovoltaic performance of polycrystalline silicon thin films on temperature-stable ZnO:Al layers. *J. Appl. Phys.*, 106:084506, 2009.
- [129] T. Sontheimer, C. Becker, U. Bloeck, S. Gall, B. Rech. Crystallization kinetics in electron-beam evaporated amorphous silicon on ZnO:Al-coated glass for thin film solar cells. *Appl. Phys. Lett.*, 95:101902, 2009.
- [130] B. Rau, T. Weber, B. Gorka, P. Dogan, F. Fenske, K. Y. Lee, S. Gall, B. Rech. Development of a rapid thermal annealing process for polycrystalline silicon thin film solar cells on glass. *Materials Science and Engineering: B*, 159-160:329, 2009.
- [131] Benjamin Gorka. *Hydrogen Passivation of Polycrystalline Si Thin Film Solar Cells*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 2010.
- [132] Maurizio Roczen. *Elektrische und optische Charakterisierung von temperaturstabilem ZnO:Al als transparente leitfähige Oxidschicht für Dünnschichtsolarzellen*. Master's thesis, Humboldt-Universität zu Berlin, 2009.
- [133] Corning. *Corning Eagle XG AMLCD Glass Substrates Material Information*, 2006.
- [134] Grit Köppel. *Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften von ZnO:Al durch Variation der Depositionstemperatur und thermische Nachbehandlung*. Bachelorarbeit, TU Berlin, 2011.
- [135] K. Tanaka, E. Maruyama, T. Shimada, H. Okamoto. *Amorphous Silicon*. John Wiley & Sons, 1999.

- [136] Thomas Weber. *Entwicklung eines RTP-Prozessschrittes (rapid thermal processing) zur Optimierung von polykristallinen Silizium-Dünnschichtsolarzellen*. Master's thesis, Fachhochschule für Technik und Wirtschaft Berlin, 2008.
- [137] H. Jansen, H. Gardeniers, M. de Boer, M. Elwenspoek, J. Fluitman. A survey on the reactive ion etching of silicon in microtechnology. *J. Micromech. Microeng.*, 6:14–28, 1996.
- [138] M. Köhler. *Etching in Microsystem Technology*. WILEY-VCH Verlag, 1999.
- [139] U. Hilleringmann. *Silizium-Halbleitertechnologie*. B.G. Teubner, 1996.
- [140] Oxford Instruments. Mitteilung 'Isotropic Si Etch'. Rezept zur Ätzung von Silizium, 2007.
- [141] L. J. van der Pauw. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Repts*, 13:1–9, 1958.
- [142] L. J. van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips Technical Review*, 20:220–224, 1958.
- [143] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley & Sons, 2006.
- [144] National Institute for Standards and Technology (Semiconductor Electronics Division). *Hall Effect Measurements*, <http://www.nist.gov/pml/semiconductor/hall.cfm>.
- [145] Björn T. Rissom. *Elektrische Transporteigenschaften von epitaktischen und polykristallinen Chalkopyrit-Schichten*. PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2007.
- [146] Perkin-Elmer. *Lambda 19 UV/VIS/NIR-Spektrometer, Benutzerdokumentation*, Perkin-Elmer GmbH, 1991.
- [147] G. Musiol H. Mühlig I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew. *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch, 1999.
- [148] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy*. Springer-Verlag, 1985.
- [149] S. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomparens. *Elektronenmikroskopie*. Spektrum Akademischer Verlag, 1995.
- [150] F. Giessibl. Advances in atomic force microscopy. *Rev. Mod. Phys.*, 75:949, 2003.
- [151] H.-J. Butt, B. Cappella, M. Kappl. Force Measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surf. Sci. Rep.*, 59:1, 2005.
- [152] Hitachi. *Instruction Manual for Model S-4100 Field Emission Scanning Electron Microscope*, Hitachi Ltd., 1991.
- [153] R. Thornagel, R. Klein, G. Ulm. The electron storage ring BESSY II as a primary source standard from the visible to the X-ray range. *Metrologia*, 38(5):385, 2001.
- [154] F. Schaefer, M. Mertin, M. Gorgoi. KMC-1: A high resolution and high flux soft x-ray beamline at BESSY. *Rev. Sci. Instrum.*, 78:123102, 2007.

- [155] M. Gorgoi, S. Svensson, F. Schäfers, W. Braun, W. Eberhardt. Hard X-ray high kinetic energy photoelectron spectroscopy at the KMC-1 beamline at BESSY. *Eur. Phys. J. Special Topics*, 169:221–225, 2009.
- [156] Mihaela Gorgoi. Pers. Mitteilung, September 2011. Grafik zur Verfügung gestellt.
- [157] M. Gorgoi. HIKE Manual for the users of the endstation. 2011.
- [158] Gamdata Scienta AB. *User manual SCIENTA R4000*. Gamdata Scienta AB, 5.1 edition, 2004.
- [159] VG Scienta. Pers. Mitteilung, Juli 2011. Auf Anfrage zum Aufbau des Elektronen-analyzators.
- [160] M. J. Brett, R. R. Parsons. Optical properties of nonstoichiometric zinc oxide films deposited by bias sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:423, 1986.
- [161] E. M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet. Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films*, 348:165, 1999.
- [162] S. Takada. Relation between optical properties and crystallinity of ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *J. Appl. Phys.*, 73:4739, 1993.
- [163] J. A. Sans, J. F. Sánchez-Royo, A. Segura, G., Tobias, E. Canadell. Chemical effects on the optical band gap of heavily doped ZnO:M_{III} (M = Al, Ga, In): An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations. *Phys. Rev. B*, 79:195105, 2009.
- [164] T. J. Coutts, D. L. Young, X. Li. Characterization of Transparent Conducting Oxides. *MRS Bulletin*, 25:58, 2000.
- [165] V. Srikant, D. R. Clarke. Optical absorption edge of ZnO thin films: The effect of substrate. *J. Appl. Phys.*, 81:6357, 1997.
- [166] T. Minami, H. Sato, K. Ohashi, T. Tomofuji, S. Takata. Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering. *J. Cryst. Growth*, 117:370, 1992.
- [167] D. L. Young, T. J. Coutts, V. I. Kaydanov and A. S. Gilmore, W. P. Mulligan. Direct measurement of density-of-states effective mass and scattering parameter in transparent conducting oxides using second-order transport phenomena. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18:2978, 2000.
- [168] J. Steinhäuser, S. Faÿ, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif. Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanism in boron-doped zinc oxide thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 90:142107, 2007.
- [169] S. Yoshioka, F. Oba, R. Huang, I. Tanaka, T. Mizoguchi. Atomic structures of supersaturated ZnO–Al₂O₃ solid solutions. *J. Appl. Phys.*, 103:014309, 2008.
- [170] Effects of post-annealing on the structure and properties of Al-doped zinc oxide films. J. F. Chang, W. C. Lin, M. H. Hon. *Appl. Surf. Sc.*, 183:18, 2001.

- [171] S. Takata, T. Minami, H. Nanto. The stability of aluminum-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering. *Thin Solid Films*, 135:183, 1986.
- [172] K. J. Kim, K. T. Park, J. W. Lee. Thickness measurement of SiO₂ films thinner than 1 nm by X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 500:356, 2006.
- [173] W. A. M. Aarnink, A. Weishaupt, A. van Silfhout. Angle-resolved X-ray photoelectron spectroscopy (ARXPS) and a modified Levenberg-Marquardt fit procedure: a new combination for modeling thin layers. *Appl. Surf. Sc.*, 45:37, 1990.
- [174] R. J. Cole, B. F. Macdonald, P. Weightman. Relative core level shifts in XPS: a theoretical study. *J. Electron Spec. and Rel. Phen.*, 125:147, 2002.
- [175] Th. Eickhoff, V. Medicherla, W. Drube. Final state contribution to the Si 2p binding energy shift in SiO₂/Si(100). *J. Electron Spec. and Rel. Phen.*, 137-140:85, 2004.
- [176] A. C. Thompson, J. Kirz, D. Attwood, E. Gullikson, M. R. Howells, J. B. Kortright, Y. Liu, A. Robinson, J. Underwood, K. Kim, I. Lindau, P. Pianetta, H. Winick, G. Williams, J. Scofield. *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2009.
- [177] B. H. Armstrong. Spectrum Line Profiles: The Voigt Function. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 7:61, 1967.
- [178] C. M. Lin, Y. Z. Tsai, J. S. Chen. The microstructure and cathodoluminescence characteristics of sputtered Zn₂SiO₄:Ti phosphor thin films. *Thin Solid Films*, 515:7994, 2007.
- [179] U. Meier, C. Pettenkofer. Morphology of the Si-ZnO interface. *Appl. Surf. Sc.*, 252:1139, 2005.
- [180] K. Z. Zhang, J. N. Greeley, M. B. Holl. The role of extra-atomic relaxation in determining Si 2p binding energy shifts at silicon/silicon oxide interfaces. *J. Appl. Phys.*, 82:2298, 1997.
- [181] H. Kobayashi, T. Kubota, H. Kawa, Y. Nakato, M. Nishiyama. Oxide thickness dependance of energy shifts in the Si 2p levels for the SiO₂/Si structure, and its elimination by a palladium overlayer. *Appl. Phys. Lett.*, 73:933, 1998.
- [182] I. Jiménez, J. L. Sacedón. Influence of Si oxidation methods on the distribution of suboxides at Si/SiO₂ interfaces and their band alignment: a synchrotron photoemission study. *Surf. Sci.*, 482-485:272, 2001.
- [183] A. Pasquarello, M. S. Hybertsen, R. Car. Theory of Si 2p core-level shifts at the Si(001)-SiO₂ interface. *Phys. Rev. B*, 53:10942, 1996.
- [184] M. Chen, X. Wang, Y. H. Lu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, L. S. Wen. X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy studies of Al-doped ZnO films. *Appl. Surf. Sc.*, 158:134, 2000.
- [185] M. Futsuhara, K. Yoshioka, O. Takai. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 322:274, 1998.

- [186] S. S. Chao, Y. Takagi, G. Lucovsky, P. Pai, R. C. Custer, J. E. Tyler, J. E. Keem. Chemical states study of Si in SiO_x films grown by PECVD. *Appl. Surf. Sc.*, 26:575, 1986.
- [187] E. Böhmer, F. Siebke, H. Wagner. New insights into the ZnO/a-Si:H(B) interface using XPS analysis. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 358:210, 1997.
- [188] J. S. Custer, M. O. Thompson, D. C. Jacobson, J. M. Poate, S. Roorda, W. C. Sinke, F. Spaepen. Density of amorphous Si. *Appl. Phys. Lett.*, 64:437, 1994.
- [189] C. R. Helms, E. H. Poindexter. The silicon-silicon dioxide system: Its microstructure and imperfections. *Rep. Prog. Phys.*, 57:791, 1994.
- [190] Harald Häberlein. *Herstellung und Charakterisierung von Front- und Rückkontakten polykristalliner Silizium-Dünnschichtsolarzellen auf ZnO:Al*. Master's thesis, Technische Universität Berlin, 2009.
- [191] G. S. Oehrlein. Effects of ion bombardement in plasma etching on the fluorinated silicon surface layer: Real-time and postplasma surface studies. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 11:34, 1993.
- [192] F. R. McFeely, J. F. Morar, F. J. Himpsel. Soft X-Ray Photoemission of the silicon-fluorine etching reaction. *Surf. Sci.*, 165:277, 1986.
- [193] M. Seel, P. S. Bagus. Ab initio cluster study of the interaction of fluorine and chlorine with the Si(111) surface. *Phys. Rev. B*, 28:2023, 1983.
- [194] J. Pereira, L. E. Pichon, R. Dussart, C. Cardinaud, C. Y. Duluard, E. H. Oubensaid, P. Lefaucheux, M. Boufnichel, P. Ranson. In situ x-ray photoelectron spectroscopy analysis of SiO_xF_y passivation layer obtained in a SF₆/O₂ cryoetching process. *Appl. Phys. Lett.*, 94:071501, 2009.
- [195] J. A. Bearden, A. F. Burr. Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels. *Rev. Mod. Phys.*, 39:125, 1967.
- [196] D. Kim, I. Hwang, J. Son, H. Kim. Inductively Coupled-plasma Dry Etching of a ZnO Thin Film by Ar-diluted CF₄ Gas. *J. Korean Phys. Soc.*, 58:1536, 2011.
- [197] Y. Kawamoto, K. Ogura, M. Shojiva, M. Takahashi, K. Kadono. F_{1s} XPS of fluoride glasses and related fluoride crystals. *J. Fluorine Chem.*, 96:135, 1999.
- [198] H. Y. Xu, Y. C. Liu, J. G. Ma, Y. M. Luo, Y. M. Lu, D. Z. Shen, J. Y. Zhang, X. W. Fan, R. Mu. Photoluminescence of F-passivated ZnO nanocrystalline films made from thermally oxidized ZnF₂ films. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16:5143, 2004.
- [199] T. J. Chuang. Electron spectroscopy study of silicon surfaces exposed to XeF₂ and the chemisorption of SiF₄ on silicon. *J. Appl. Phys.*, 51:2614, 1980.
- [200] T. L. Chen, D. S. Gosh, D. Krautz, S. Cheylan, V. Pruneri. Highly stable Al-doped ZnO transparent conductors using an oxidized ultrathin metal capping layer at its percolation thickness. *Appl. Phys. Lett.*, 99:093302, 2011.

- [201] M. Bär, M. Wimmer, R. G. Wilks, M. Roczen, D. Gerlach, F. Ruske, K. Lips, B. Rech, L. Weinhardt, M. Blum, S. Pookpanratana, S. Krause, Y. Zhang, C. Heske, W. Yang, J. D. Denlinger. Impact of solid-phase crystallization of amorphous silicon on the chemical structure of the buried Si/ZnO thin film solar cell interface. *Appl. Phys. Lett.*, 97:072105, 2010.
- [202] J. Müller, B. Rech, J. Springer, M. Vanecek. TCO and light trapping in silicon thin film solar cells. *Solar Energy*, 77:917, 2004.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dem Promotionsvorhaben

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- M. Wimmer, M. Bär, D. Gerlach, R. G. Wilks, S. Scherf, C. Lupulescu, F. Ruske, R. Félix, J. Hüpkas, G. Gavrilă, M. Gorgoi, K. Lips, W. Eberhardt, B. Rech. Hard x-ray photoelectron spectroscopy study of the buried Si/ZnO thin film solar cell interface: Direct evidence for the formation of Si–O at the expense of Zn–O bonds. *Appl. Phys. Lett.* 99, 152104, 2011.
- M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, B. Rech. Improving the electrical and optical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatments. *Thin Solid Films*, Article in Press, 2011.
- M. Warzecha, J. I. Owen, M. Wimmer, F. Ruske, J. Hotovy, J. Hüpkas. High mobility annealing of Transparent Conductive Oxides. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, eingereicht, 2011.
- M. Bär, M. Wimmer, R. G. Wilks, M. Roczen, D. Gerlach, F. Ruske, K. Lips, B. Rech, L. Weinhardt, M. Blum, S. Pookpanratana, S. Krause, Y. Zhang, C. Heske, W. Yang, J. D. Denlinger. Impact of solid-phase crystallization of amorphous silicon on the structure of the buried Si/ZnO thin film solar cell interface. *Appl. Phys. Lett.* 97, 072105, 2010.
- F. Ruske, M. Roczen, K. Lee, M. Wimmer, S. Gall, J. Hüpkas, D. Hrunski, B. Rech. Improved electrical transport in Al-doped zinc oxide by thermal treatment. *J. Appl. Phys.* 107, 013708, 2010.

Konferenzbeiträge

- M. Wimmer, M. Bär, D. Gerlach, R. G. Wilks, R. Félix, S. Scherf, T. Sontheimer, C. Lupulescu, F. Ruske, D. Wippler, J. Hüpkas, G. Gavrilă, M. Gorgoi, K. Lips, W. Eberhardt, B. Rech. Thin-film polycrystalline Si solar cell structures probed by HAXPES. *3rd Joint BER II and BESSY II Users' Meeting, Berlin, Deutschland, 2011* – Posterpräsentation.
- M. Wimmer, M. Bär, F. Ruske, D. Gerlach, R. G. Wilks, S. Scherf, R. Félix, C. Lupulescu, J. Hüpkas, G. Gavrilă, M. Gorgoi, T. Sontheimer, K. Lips, W. Eberhardt, B. Rech. Investigation of the buried silicon/zinc oxide interface by synchrotron-based X-ray spectroscopies. *TCM 2010 3rd International Symposium on Transparent Conductive Materials, Kreta, Griechenland, 2010* – Vortrag.

- M. Wimmer, F. Ruske, S. Scherf, B. Rech. Improving the electrical properties of DC-sputtered ZnO:Al by thermal post deposition treatment. *The International Conference on Coatings on Glass and Plastics 8, Braunschweig, Deutschland, 2010* – Posterpräsentation.

Vorangegangene Veröffentlichungen (außerhalb des Promotionsvorhabens)

- S. Siebentritt, S. Sadewasser, M. Wimmer, C. Leendertz, T. Eisenbarth, M. C. Lux-Steiner. Evidence for a Neutral Grain-Boundary Barrier in Chalcopyrites, *Phys. Rev. Lett.* 97, 146601, 2006.
- S. Siebentritt, T. Eisenbarth, M. Wimmer, C. Leendertz, F. Streicher, S. Sadewasser, M. C. Lux-Steiner. A Sigma 3 grain boundary in an epitaxial chalcopyrite film, *Thin Solid Films* 515, 6168, 2007.

Danksagung

Ich möchte mich bei allen sehr herzlich bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen und mich in den letzten Jahren auf diesem Weg begleitet haben.

Zuerst gilt mein großer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Bernd Rech für die Möglichkeit, am Institut für Silizium-Photovoltaik des Helmholtz-Zentrums Berlin eine Doktorarbeit anfertigen zu können. Das Institut unter seiner Leitung habe ich als sehr motivierendes und gleichzeitig menschlich sehr angenehmes Umfeld erfahren.

Mein großer Dank gilt auch Prof. Dr. Marcus Bär, der mir durch seine Anleitung und Unterstützung einen Einstieg in die synchrotronbasierte Photoelektronenspektroskopie ermöglichte. Ich konnte in den letzten zwei Jahren viel von ihm lernen. Außerdem bedanke ich mich sehr für seinen persönlichen Einsatz während der Strahlzeiten.

Bei Prof. Dr. Birgit Kanngießer bedanke ich mich sehr für die freundliche Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit und die Diskussionen bei unseren methodenübergreifenden Treffen zur Analytik der Si/ZnO-Grenzfläche.

Dr. Florian Ruske danke ich sehr herzlich für seine Betreuung in den letzten Jahren. Bei allen Fragen rund um TCOs war er mir stets ein sehr kompetenter, hilfsbereiter und freundschaftlicher Betreuer.

Ein besonderer Dank gilt auch meinem Mentor Herrn Reinhard Kaiser vom BMU. Ich danke ihm sehr herzlich für die Übernahme des Mentorings im Rahmen des entsprechenden Programms für Doktoranden hier am Zentrum. Unsere bis heute regelmäßigen Treffen und Diskussionen und seine Ratschläge empfinde ich als große Bereicherung.

Ich möchte mich auch ganz ausdrücklich bei allen bedanken, die bei den Strahlzeiten immer mit großem Einsatz mitangepackt haben, also vor allem bei Dominic Gerlach, Dr. Regan Wilks und Roberto Felix. Auch Simone Scherf danke ich sehr für ihren Einsatz während unserer ersten Strahlzeit. Es war sehr sehr angenehm, die Nachtschichten als Neueinsteiger gemeinsam bestreiten zu können.

Bei Dr. Mihaela Gorgoi bedanke ich mich für die Betreuung des von uns genutzten experimentellen Aufbaus bei BESSY II.

Grit Köppel danke ich herzlich für die sehr gute Zusammenarbeit während ihrer Zeit am Institut und ihren großen Fleiß.

Dominic Gerlach und Marcel Pagels danke ich für die ertragreiche Zusammenarbeit zur Analytik der Si/ZnO-Grenzfläche.

Ferner danke ich unseren Kooperationspartnern vom Forschungszentrum Jülich, hier vor allem Dr. Jürgen Hüpkes, Dr. Jorj Owen, Dr. Eerke Bunte, Marek Warzecha und Janine Worbs für die gemeinsamen Arbeiten am ZnO:Al und die Depositionen von ZnO:Al und Siliziumnitrid. Auch bedanken möchte ich mich bei unseren Kooperationspartnern vom Fraunhofer-Institut für Schicht- und Oberflächentechnik aus Braunschweig, insbesondere bei Dr. Volker Sittinger und Wilma Dewald.

Am Institut bedanke ich mich bei allen, die durch ihre Arbeit an den unterschiedlichsten Stellen durch Depositionen, Reinigungen, Heizprozesse, Reparaturen von Messplätzen, spezielle Messungen und einiges Mehr mithelfen, dass die Arbeiten insgesamt gelingen können. Hier zu nennen sind u.a. Erhard Conrad, Martin Muske, Martin Reiche, Carola Klimm, Kerstin Jacob und Stefan Common sowie auch Thorsten Seefeldt. Ich bedanke mich in diesem Zusammenhang auch sehr bei Marion Krusche und Andreas von Koszierowski, die einem in allen Angelegenheiten der Organisation und beim Umgang mit Verwaltungsangelegenheiten innerhalb des Instituts stets mit Hilfe zur Seite stehen.

Herzlich bedanke ich mich auch bei Tobias Sontheimer für unsere sehr angenehme, freundschaftliche und gegenseitig unterstützende Bürogemeinschaft, die uns hoffentlich noch etwas erhalten bleibt.

Ein kaum zu ermessender Dank gilt natürlich meiner Familie und meinen Freunden – in und außerhalb des Instituts. Sie bitte ich auch um Verständnis dafür, dass die Arbeit an der Dissertation in den letzten Wochen und Monaten oft auch die Wochenenden in Beschlag nahm und insgesamt wenig gemeinsame Freizeit ermöglichte. Meinen Eltern und meiner Schwester danke ich für ihre Liebe und ihre unbedingte Unterstützung in allen Lebenslagen. Meine siebenjährige Nichte Charlotte und meinen fünfjährigen Neffen Max grüße ich sehr herzlich. Charlotte war zuletzt erstaunt, dass diese Doktorarbeit immer noch nicht fertig ist. Jetzt ist es soweit.